Beiträge zum Nachweis der Verdorbenheit der Fette

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Alfons Tenner

aus Darmstadt

Frankfurt a. M. 1937

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Dr. Robert Strohecker.

Korreferent: Professor Dr. Hugo Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Mai 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A.) Einleitung 5

B.) I. Bestimmung des mittleren Molekular-(Aequivalent)-gewichtes der freien Fettsäuren 9

II. Vertalgung von Fetten 12

Qualitative Jodmethode 12

Quantitative Titanreaktion 13

Berechnung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff . . 15

Ausarbeitung der Titanreaktion für Fette . . 15

Berechnung des aktiven Sauerstoffs . . . 16

Anwendung der Methode 17

II. a) Vertalgung von Fetten durch Belichtung . . . 18

Genauere Untersuchung talgiger Fette mit anderen Reaktionen. Ketonreaktion 23

Aldehydreaktionen 23

II. b) Versuche über den Einfluß von Luftsauerstoff . . 29

Einwirkung des Luftsauerstoffes bei Lichtabschluß . 30

Einwirkung des Luftsauerstoffes im diffusen Tageslicht 31

Einwirkung des Luftsauerstoffes in Anwesenheit von Katalysatoren 31

II. c) Versuche über den Einfluß der Temperatur auf Peroxydbildung bei Fetten 33

III. Nachweis verdorbener Fette durch das Erfassen flüchtiger Bestandteile 34

III. a) Ausarbeitung eines Verfahrens 34

Oxydationsmethode 34

Apparatur zur Bestimmung der Oxydationszahl . . 34

III. b) Anwendung des Verfahrens in der Praxis . . . 37

IV. Das weitere Verhalten von Fetten, bei denen eine Veränderung durch Belichtung eingeleitet wurde . . . 41

C.) Zusammenfassung 43

A) Einleitung.

Die Fette und Oele erleiden bei dem Aufbewahren unter normalen Verhältnissen, also bei Zimmertemperatur, Veränderungen. Diese werden, sobald sie sinnlich, d. h. geruchlich oder geschmacklich wahrzunehmen sind, volkstümlich mit „Ranzigkeit" bezeichnet.

Fettzersetzung kann entstehen durch: Licht, Luft, Mikroorganismen und freie Fermente, z. B. Lipasen. Wasser allein hat wohl auf die Zersetzung keinen Einfluß; es begünstigt bzw. ermöglicht aber die Wirkung anderer Faktoren.

Es besteht nun schon lange das Bestreben, die chemischen Veränderungen bei dem Fettverderben und ihre Ursachen kennen zu lernen.

Grundlegende Arbeiten leisteten Tschirch und Barben (1), die ihre Ergebnisse in der Schweizer Apotheker-Zeitung 1924 veröffentlichten. Auf ihren Resultaten bauen die meisten späteren Forscher auf.

Tschirch hat an folgendem Schema, das er hypothetisch aufgestellt hat, gezeigt, wie er sich aufgrund seiner Arbeiten den Vorgang des Fettverderbens vorstellt.

$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH + O_2 =$

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$
$$\qquad\qquad\quad O\text{-}O$$

Dieses zerfällt mit H_2O in

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$
$$\qquad\qquad\quad \diagdown\diagup$$
$$\qquad\qquad\quad\ O$$

H_2O_2 und O_3 .

Durch Einwirkung des Ozons auf das Oxyd entsteht Oelsäureozonid.

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}\overset{H}{\overset{|}{C}}\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$$
$$\qquad\qquad\quad /\ \ \backslash$$
$$\qquad\qquad\quad O\text{-}O\text{-}O$$

mit H_2O zerfällt dieses in

$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CHO$ Nonylaldehyd

$COOH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$ Azelaïnsäure

$CHO\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$ Azelaïnaldehyd

$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH$ Pelargonsäure

$CH_3\text{-}CO\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_3$
Methylheptylketon.

Nach diesem Schema, dem die Oelsäure zugrunde gelegt ist, beruht die Zersetzung auf reiner Oxydation. Diese ungesättigte Fettsäure wird an

der Doppelbindung angegriffen. Das nach verschiedenen Oxydationsphasen entstehende Ozonid wird durch Wasser zerlegt und das Molekül bricht an der Stelle der Doppelbindung auseinander, wobei einerseits Aldehyde und Ketone mit kürzerer Kohlenstoffkette, und andererseits Säuren mit ebenfalls kürzerer Kohlenstoffkette gebildet werden. Daneben treten Peroxyde und Wasserstoffsuperoxyd auf.

Als Grund des Ranzigwerdens weist Tschirch (1) das Vorhandensein von Kleinlebewesen bei der Zersetzung reiner Fette zurück. Anders verhält es sich bei Butter. Auch die Lipasen sollen nicht die Ursache sein. Sie können nur die primären Glyceride in Glycerin und freie Fettsäuren spalten.

W. C. Powick (2) hat ein anderes Reaktionsschema aufgestellt, das auch von der Bildung von Oelsäureperoxyd ausgeht. Der dabei aktivierte Luftsauerstoff greift hier an anderer Stelle das Oelsäuremolekül an und führt unter Wasserabspaltung zu dem symetrischen Oxyd der 7—8, 9—10, 11—12 Linolensäure. Daraus entsteht durch Anlagerung von 2 O_2 das Doppelperoxyd der Linolensäure, dessen Aufspaltung zu Heptylaldehyd und Epihydrinaldehyd führt. Heptylaldehyd wird von Powick als normales Abbauprodukt bei der Fettzersetzung angesprochen, zumal sein Geruch auch typisch an den des Ranzigseins erinnert. Den Epihydrinaldehyd hat Powick als die Ursache der Kreis'schen Verdorbenheitsreaktion erkannt. Dieser Aldehyd bildet mit Phloroglucin oder auch Resorcin ein rosa- bis violett-rotes Kondensationsprodukt. Die Kreisreaktion selbst ist in den verschiedensten Modifikationen angegeben worden.

Diesen beiden Reaktionsschemen, sowohl von Tschirch als auch von Powick ist, wie schon gesagt, die Oelsäure zugrunde gelegt, und tatsächlich ist diese wohl als Ausgangsprodukt des Verderbens, das auf Autoxydation beruht, anzusprechen. Mit Recht wird demnach diese Art der Ranzigkeit mit „Oelsäureranzigkeit" bezeichnet.

Eine andere Art der Ranzigkeit bei Fetten, die keine, oder nur sehr geringe Mengen von Oelsäure und anderen ungesättigten Säuren enthalten, die Ketonranzigkeit, behandeln Fierz und David in ihren Arbeiten.

David (3) stellt in seinen Arbeiten über die Ketonranzigkeit bei Kokosfett fest, daß darin zunächst keine Riechstoffe vorhanden sind, weil frische Kokosnüsse keine Ketone enthalten. Nach der Zersetzung wurden in Uebereinstimmung mit Arbeiten von Haller und Lassieux (3), die sämtliche mit Wasserdampf aus technischem Kokosfett abgeblasenen Riechstoffe als Ketone identifizierten, folgende Ketone festgestellt: Methylamylketon, Methylheptylketon, Methylnonylketon und Methylundecylketon. Mit Hilfe der Dakin'schen Synthese, die auf Oxydation der Fettsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak beruht, wird aus einer Säure ein charakeristisches Keton erhalten: Aus Caprylsäure-Methylamylketon, Caprinsäure-Methylheptylketon, Laurinsäure-Methylnonylketon und Myristinsäure-Methylundecylketon. Kokosfett enthält

sämtliche vorstehenden Säuren. Die Dakin'sche Synthese verläuft über eine unbeständige Oxyfettsäure, die CO_2 abspaltet:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + O \longrightarrow R\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}COOH + O$$
$$R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow R\text{-}CO\text{-}CH_3 + CO_2.$$

Der Abbau erfolgt nur in Gegenwart von Ammoniak. Da in der Kopra größere Mengen von Eiweißsubstanzen im Fruchtfleisch vorhanden sind, war hier die Möglichkeit für den oxydativen Abbau gegeben. David hat gefunden, daß Schimmelpilze wie Penicillium glaucum und Aspergillus niger die Fette hydrolytisch spalten und dann aus den erhaltenen Fettsäuren unter Assimilierung der Stickstoffsubstanzen die gleichen Ketone bilden, welche auch durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Jede Fettsäure gibt bei der Zerstörung durch Penicillium glaucum nur ein einziges charakteristisches Keton, genau der Dakin'schen Synthese entsprechend.

Tschirch (1) unterscheidet nun bei dem Fettverderben das Talgigwerden, dann die Parfüm(geruchs)-Ranzigkeit und die Verfärbungsranzigkeit.

Von Tschirch (1) wird bewiesen, daß Fette, die entweder nur Licht oder nur Luft ausgesetzt waren, nach 6 Wochen unverändert waren, dagegen gleichzeitig Luft und Licht ausgesetzt, bereits nach 10 Tagen ranzig waren. Ich nehme an, daß hier wohl die erste Art des Fettverderbens, nämlich das Talgigwerden, gemeint ist.

Bei Gegenwart von Wasser und bei Anwesenheit von ungesättigten Fettsäuren wird durch Einwirkung von Licht und Luft Geruchsranzigkeit hervorgerufen. Je höher die Jodzahl, umso geringer die Haltbarkeit. Als Indikator für den Grad der Ranzigkeit wurde Jodkalium verwendet, aus dem beim Ranzigsein Jod frei wurde und das Fett mehr oder weniger färbte. Je geringer die Menge ungesättigter Fettsäuren, umso weniger Jodabscheidung. Heffter (1) macht entstehendes Wasserstoffsuperoxyd für die Jodabscheidung verantwortlich.

Täufel und Thaler (4), ebenso Schmalfuß (5) haben die Einteilung der Zersetzungsmöglichkeiten weiter entwickelt, indem sie unterscheiden zwischen:

1. Sauerwerden
2. Talgigwerden
3. Ranzigwerden.

1. Sauerwerden. Saure Fette unterscheiden sich von normalen durch einen erhöhten Gehalt an freier Säure. Das Sauerwerden wird durch eine Spaltung der Glyceride hervorgerufen, entweder durch die hydrolysierende Tätigkeit der Lipasen oder durch rein chemische Einflüsse. Beschleunigt wird es durch Metalle. Weiterhin kann es auch auf dem oxydativen Abbau höherer ungesättigter Fettsäuren, wie Oel-, Linol- und Linolensäure zu niedermolekularen Säuren beruhen.

2. Talgigwerden. Talgige Fette haben bei dem Verderben eine Talg ähnliche Beschaffenheit erhalten. Talgige Fette zergehen nur langsam und unvollständig im Munde aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes, haften lange auf der Zunge und rufen deshalb einen charakteristi-

schen Geschmack hervor. Demgemäß wären nur Fette mit höher schmelzenden Umsetzungsprodukten als talgig zu bezeichnen. Diese entstehen hauptsächlich durch den Einfluß des Luftsauerstoffes infolge von Oxysäurebildung. Auch durch Verkettung ungesättigter Stoffteilchen, durch Polymerisationsvorgänge wie beim Trocknen des Leinöles oder durch Umformung von Triglyceriden kann die Talgigkeit bewirkt werden. Immer tritt Schmelzpunktserhöhung ein.

3. Ranzigwerden. Täufel (4) versteht unter ranzigen Fetten die veränderten Produkte, die sich durch einen spezifisch unangenehmen Geruch (z. B. nach Heptylaldehyd) und durch den Geschmack von den normalen Stoffen unterscheiden. Der Ausgangspunkt der typischen Geruchs- und Geschmacksstoffe sind die Autoxydationsvorgänge mit nachfolgender Molekelspaltung. Aldehyde und Säuren treten vor allem auf, sie stellen auch die Ursache der sinnlichen Wahrnehmung der Ranzidität dar. Für diesen Zustand bezeichnend, sind die positiven Verdorbenheitsreaktionen. Die Ranzigkeit entsteht bei Gegenwart von Licht und Feuchtigkeit durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die ungesättigten Glyceride unter Peroxydbildung. Dann erfolgt die Bildung von Aldehyden und diese werden zu Säuren weiter oxydiert.

Schmalfuß (5) trennt das Ranzigwerden in Aldehyd- und Keton-Ranzigkeit, je nachdem die Aldehyde oder Ketone dem sinnlichen Eindruck den Charakter geben. Beide Arten können mit oder ohne Mitwirkung von Mikroorganismen auftreten. Voraussetzung für das Entstehen der Ketonranzigkeit durch Mikroorganismen ist die Anwesenheit von Wasser, Sauerstoff und wahrscheinlich auch von gebundenem Stickstoff. Ohne Mikroorganismen ist Wasser nicht unbedingt nötig, Licht ist hier Beschleuniger. Der Einfluß der Wärme ist geringer als der des Lichtes.

Die Aufgabe dieser Arbeit war nun, festzustellen, welche Art des Fettverderbens bei den handelsüblichen Nahrungsfetten in der Form, wie sie dem Verbraucher in die Hände gelangen, die Hauptrolle spielt. Hierfür war es wünschenswert, Reaktionen zu finden, die es ermöglichen sollten, das beginnende Verderben des Fettes auch dann schon chemisch zu erfassen, wenn es sinnlich, d. h. durch Geruch und Geschmack noch nicht wahrzunehmen ist. Selbstverständlich sollte dabei auch überprüft werden, inwieweit die bisher in der Einleitung geschilderte Einteilung der verschiedenen Zersetzungsarten auf die vorgefundenen Erscheinungen beim Verderben der Fette anwendbar war.

B) I. Bestimmung des mittleren Molekular-(Aequivalent)-gewichtes der freien Fettsäuren.

Bei dem Fettverderben entstehen u. a. freie Säuren. Hierfür gibt auch das vorerwähnte Schema von Tschirch (1) eine Erklärung. Um einen näheren Aufschluß darüber zu bekommen, inwieweit sich die entstehenden freien Säuren von den, in den Glyceriden gebundenen Säuren unterscheiden, wurde versucht, eine Methode zur Bestimmung des mittleren Molekular- bzw. Aequivalentgewichtes der freien Fettsäuren auszuarbeiten. Es zeigte sich, daß dies theoretisch klar und einfach, aber praktisch nur schwierig durchzuführen war. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Das zu untersuchende Fett wurde in gleichen Teilen Alkohol und Aether gelöst, neutralisiert, in zugegebenem Wasser die Seifen gelöst und dann wurde nach Verdampfen des Alkohol-Aethers das Fett von der Seifenlösung getrennt. In der Seifenlösung wurden die Fettsäuren durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure freigemacht, ausgeäthert und mit alkoholischer n/20 KOH in einem kleinen tarierten Becherglas auf den Phenolphtaleïnumschlag titriert. Nach Verdampfen des Alkohol-Aethers wurden die Seifen getrocknet und gewogen. Anhand des Gewichtes und Laugeverbrauches konnte das mittlere Molekular-(Aequivalent)gewicht der Fettsäuren errechnet werden. Die größte Schwierigkeit liegt dabei darin, die Glyceride quantitativ aus der Seifenlösung zu entfernen. Dabei wurde auf verschiedene Weise vorgegangen. Das Gemisch von Fett und Seifenlösung wurde zentrifugiert und dann wurde die Seifenlösung herauspipettiert, wobei die Fettschicht mit der Pipette durchstoßen werden mußte. Hierbei war die Seifenlösung nicht annähernd quantitativ zu erfassen. Oder nach dem Zentrifugieren wurde das Röhrchen in Eis gestellt. Nach Erstarren der Fettschicht wurde diese abgehoben. Weiter wurde das Gemisch in einem Scheidetrichter mit Petroläther zur Herauslösung der Glyceride durchgeschüttelt. Hierbei entstand aber meistens eine so innige Emulsion, die kaum auseinander zu bringen war, z. B. weder durch Zusatz von Kochsalz oder von geringen Mengen Alkohol, noch durch Zentrifugieren. Ein Abfiltrieren der Seifenlösung nimmt wegen des langsamen Durchtropfens sehr lange Zeit in Anspruch.

Einerlei nun, auf welche Weise man versucht hat, das Fett abzutrennen, so scheinen doch noch Reste von Glyceriden in der klaren Seifenlösung kolloid gelöst zu bleiben, denn aus den zum Schluß erhaltenen, getrockneten Seifen läßt sich mit Petroläther stets noch etwas herauslösen. Seifen und Phenolphthaleïn sind in Petroläther unlöslich. Diesen Rest an Glyceriden quantitativ herauszulösen ist sehr schwierig.

Methode: Zu einer genau gewogenen Menge eines Fettes oder Oeles wurde nach Lösen in Alkohol-Aether die dem Säuregrad äquivalente

Menge alkoholischer n/20 KOH zugegeben. Die Menge des Fettes richtet sich ganz nach der Höhe des Säuregrades. Bei einem Fett mit dem Säuregrad 2 müssen schon mindestens 50 g genommen werden, um einigermaßen brauchbare Werte zu erhalten.

Nach Durchschütteln und Zugabe von 30 ccm Wasser wird der Aether-Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Dann wird die Seifenlösung von den Glyceriden abgetrennt und im Scheidetrichter mit einem Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die ausgefallenen freien Fettsäuren werden mit etwa 30 ccm Aether gelöst und die schwefelsaure Flüssigkeit nach dem Absitzen abgelassen. Die Aetherlösung wird nun solange (etwa 3- bis 4mal) mit Wasser vorsichtig ausgewaschen, bis im Waschwasser die Sulfatreaktion negativ ist. Die Aetherlösung wird nun unter Nachspülen mit etwas Aether in ein gewogenes 150 ccm Becherglas gebracht, 1 ccm alkoholischen Phenolphthaleïnlösung 1 : 1000 zugegeben und dann mit alkoholischer n/20 KOH titriert. (Der Phenolphthaleïnrückstand nach Verdampfen des Alkohols der zugegebenen Menge der Lösung muß genau bestimmt sein). Nach Verdampfen des Alkohol-Aethers auf dem Wasserbade wird im Trockenschrank bei 100° etwa $^1/_2$ Stunde getrocknet und dann mit Petroläther aus dem mit einem Glasstab vorsichtig zerkleinerten Seifenrückstand der Glyceridenrest herausgelöst. Hierbei wird der Waschpetroläther durch ein kleines Papierfilter abgegossen, in dem sich mitgerissene Seifenreste fangen. Nach 4- bis 5maligem Auswaschen mit je 10 ccm Petroläther wird das Becherglas unter das Filter gebracht und auf diesem vorhandene Seifenteile mit heißem Alkohol herausgelöst. Nach Abdunsten des Alkohols und Trocknen im Trockenschrank bei 100° wird bis zur Konstanz gewogen. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß ein quantitatives Erfassen sehr schwierig ist. Bei der Trennung von Seife und Glyceriden zu Anfang geht schon auch bei noch so genauem Arbeiten ein großer Teil der Seifen, 25 bis 30%, verloren. Außerdem sind für umfangreichere Versuche sehr große Fettmengen, namentlich von Fetten mit kleinen Säuregraden vonnöten. Bei zu kleinen Mengen der zuletzt erhaltenen Seifen werden ihre Werte zu ungenau.

Die Formel zur Errechnung des mittleren Molekulargewichtes der freien Fettsäuren lautet:

$$x = \frac{S - (0{,}0038 \times y\ n/1\ KOH + p) \times 1000}{y\ n/1\ KOH}$$

Hierin bedeuten:

x = mittleres Molekulargewicht der freien Fettsäuren
S = ausgewogene Menge der Seifen
y n/1 KOH = die zur Neutralisation der freien Fettsäuren notwendige Menge alkoholische n/1 KOH
0,0038 = 1 Mol K — 1 Mol H
p = die zugegebene Menge Phenolphthaleïn.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Fett oder Oel:	Beschaffenheit:	Säuregrad	Verseifungszahl	Mittleres Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren		Mittleres Molekulargewicht der freien Fettsäuren	
Kokosfett	ranzig	9,18	255	208	205,8	220	225
Palmkernöl	ranzig	29,5	253	207	208	194	197
Margarine I	gut	2,43	190,2	276	281	167,5	168
Margarine II	ranzig	9	210,4	262	269	244,8	245
Leinöl	gänzlich vertalgt	135,2	266,4	239	244	252	257
Erdnußöl	gut	0,3	195,9	292,4	294,3	285,2	283,8

Anhand dieser Werte kann festgestellt werden, daß zwei Proben sehr ähnlicher Fette, wie z. B. Kokosfett und Palmkernöl gänzlich verschiedene Abbauprodukte, was die Säuren anbetrifft, aufweisen. So finden wir bei Kokosfett im Gegensatz zu Palmkernfett höher molekulare freie Säuren. Ebenso ist es bei Leinöl, bei welchem die Erhöhung des Aequivalentgewichtes zweifellos auf der Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindung beruht. Bei der Margarine sind auch starke Unterschiede zu beobachten, die wohl auf die Verwendung verschiedener Fette bei der Herstellung zurückzuführen sind. Von dem Leinöl und der ranzigen Margarine wurde auch versucht, das mittlere Molekulargewicht ihrer flüchtigen Fettsäuren zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden die Fette einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei dem Kolben, der das Fett enthielt, ein verschlossener Kolben, in dem sich aufgeschwemmtes Kalziumkarbonat befand, nachgeschaltet wurde. Dieser letztere war wiederum mit einem absteigenden Liebig-Kühler verbunden, der einen mit Wasser gefüllten Kolben als Vorlage hatte. In Vorlage I sollten die flüchtigen Säuren durch das Kalziumkarbonat gebunden werden und andere flüchtige Stoffe wie Ketone und Aldehyde weiter in Vorlage II übergehen.

Bei der Destillation des Leinöles wurden nicht alle Säuren in Vorlage I zurückgehalten, sondern sie gingen teilweise in Vorlage II über.

Fett oder Oel:	Säuregrad des Fettrückstandes	Mittleres Molekulargewicht der mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren	
		Vorlage I	Vorlage II
Margarine II	—	181,2	—
Leinöl	117,1	146	105

Die flüchtigen Fettsäuren wiesen alle, wie aus der Tabelle ersichtlich, ein wesentlich kleineres Molekular-(Aequivalent)-gewicht auf.

Im Anschluß an diese Versuche wurde auch bei den verwendeten Fetten auf die Anwesenheit von freiem Glycerin geprüft. Die Fette

wurden mit Wasser in bestimmten Mengen stark durchgeschüttelt. Dann wurde der wässrige Auszug entweder abgedampft und der Rückstand durch Erhitzen auf Akroleïn geprüft, oder es wurde versucht in dem wässrigen Auszug das Glycerin als Jsopropyljodid zu bestimmen. Es konnte aber in keinem Fall Glycerin festgestellt werden.

II. Vertalgung von Fetten.

Die Befunde des vorhergehenden Kapitels, die teilweise darauf hindeuteten, daß die Sauerstoffanlagerung eine erhebliche Rolle spielt, veranlaßten mich, der Sauerstoffanlagerung an die Fette größere Beachtung zu schenken. Wie Tschirch und Barben (1) und Powick (2) festgestellt haben, lagert Fett bei der Oxydation Sauerstoff in Form peroxydischer Verbindungen an. Diese Sauerstoffanlagerung quantitativ zu erfassen, ist das Ziel von Arbeiten von Lea (6) und Gangl und Rumpel (7). Diese Autoren benutzten dazu die Reaktion der Peroxyde, in saurer Lösung aus Jodkalium Jod freizumachen, eine Reaktion, die auch schon, zwar nur qualitativ, von Tschirch, wie eingangs erwähnt, angewendet wurde.

Methode nach Lea (6): Das zu untersuchende Fett wird in Eisessig-Chloroform in bestimmten Mengen gelöst, nach Zugabe von Jodkaliumpulver im Wasserbade erhitzt, wobei — um die Einwirkung des Luftsauerstoffes zu verhindern —, Stickstoff eingeleitet wird. Nach raschem Abkühlen und nochmaliger Zugabe von Jodkaliumlösung wird das ausgeschiedene Jod mit 0,002/n Thiosulfatlösung titriert. Anhand der ausgeschiedenen Jodmenge kann der Peroxydgehalt dann bestimmt werden.

Methode nach Gangl und Rumpel (7): Das zu untersuchende Fett (genaue Menge) wird mit propylalkoholischer Jodkaliumlösung und 2 Tropfen Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt und durchgeschüttelt. Dann wird nach Schütteln mit Salzsäure filtriert. Das Filtrat wird nach Versetzen mit Cyankalium- und Stärkelösung mit 0,01/n Jodatlösung bis zum Entfärben titriert. In diesem Falle wird das, durch Peroxyde freigemachte Jod nicht direkt bestimmt, sondern aus der Bestimmung des unzersetzten Jodkaliumüberschusses berechnet.

Die vorstehenden Methoden beziehen sich auf die quantitative Erfassung der Peroxydverbindungen. Ich habe diese Reaktion auf eine qualitative Fassung umgestaltet, da es für lebensmittelchemische Zwecke nicht unwichtig ist, schnell bei einem Fett einen etwa vorliegenden Peroxydgehalt festzustellen. Ich benutzte bei meinem Arbeiten folgende Probe:

Qualitative Jodmethode.

In ein graduiertes Reagenzröhrchen mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden 5 ccm Oel gegeben. Rasch erstarrende Fette wurden nach dem Schmelzen im Wasserbade mit derselben Menge Petroläther gelöst. Dann wurden dazu $2^1/_2$ ccm verd. Schwefelsäure (1+4) und $2^1/_2$ ccm Jodzinkstärkelösung (Merck) gesetzt. Das Ganze wurde nach Verschließen des Röhrchens längere Zeit stark durchgeschüttelt.

Bei Vorhandensein von Peroxyd macht dieses Jod frei, das mit der Stärke eine Blaufärbung ergibt. Je schneller und intensiver nun eine Blaufärbung eintritt, umso größer ist der Peroxydgehalt. Bei der Anwesenheit von Peroxyden tritt eine Färbung gewöhnlich nach 1 bis 3 Minuten auf. Färbungen, die erst nach einem Schütteln von 5 Minuten auftraten, wurden nicht mehr als positive Reaktion gewertet, da diese durch Luftsauerstoff hervorgerufen waren.

Hiermit hat man also eine Probe, mit Hilfe deren man sich schnell und ohne Aufwand über einen etwa vorliegenden Peroxydgehalt einigermaßen orientieren kann.

Quantitative Titanreaktion.

Zum quantitativen Nachweis von Peroxyden benutzte ich die Reaktion, bei der vierwertiges Titan durch Peroxyd in saurer Lösung zu sechswertigem Titan oxydiert wird. Hierbei tritt eine Gelb-orange-Färbung ein. Auch diese Reaktion ist schon von Tschirch (1) als qualitativer Nachweis für Wasserstoffsuperoxyd bei der Autoxydation angewendet worden. Diese Gelbfärbung kann kolorimetrisch im Stufenphotometer, wie später genau ausgeführt wird, gemessen werden. Die Färbung ist konstant.

Als Reagenz verwendete ich eine 0,1%ige Lösung von Titansulfat in stark verdünnter Schwefelsäure.

Herstellung des Reagenzes: 1 g Titansulfat wurde in 100 g verdünnter Schwefelsäure (1+4) heiß gelöst, und diese Lösung wurde mit dest. Wasser auf 1000 g verdünnt. Die Lösung wurde kalt filtriert. Sie muß völlig klar sein.

Voraussetzung für die Anwendung der Färbung für die Messung am Stufenphotometer war die Nachprüfung, ob die Gelbfärbung dem Lambert-Beer'schen Gesetz unterlag. Dieses Gesetz besagt, daß der Extinktionskoeffizient der Konzentration proportional sein muß.

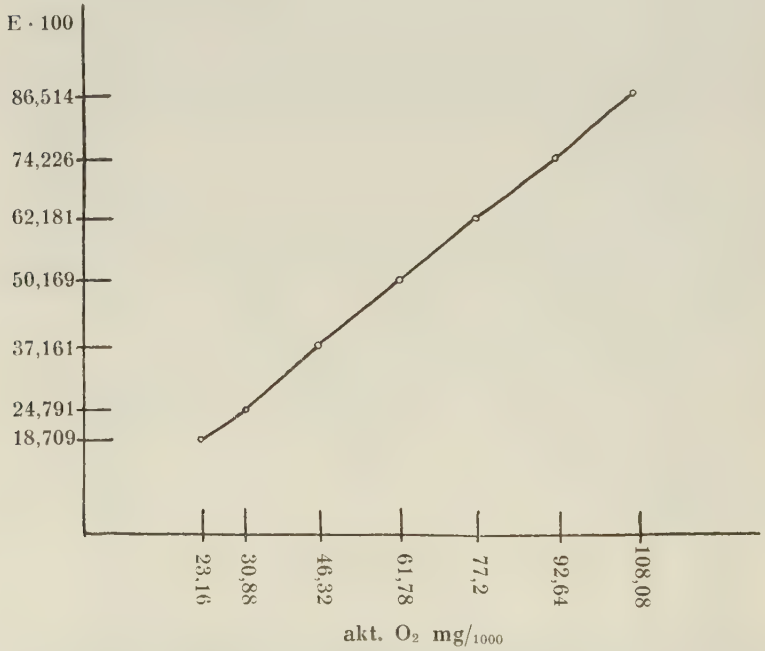
Zunächst wurde zur Auswahl des Farbfilters ein und dieselbe Peroxydfärbung mit Titan mit allen Filtern abgelesen. Bei den verschiedenen Filtern wurden folgende Zahlen gefunden:

Filter:	Schwerpunkt (S)	Ablesung:
violett	43	16,5
blau	47	30
dunkelgrün	50	55
hellgrün	53	85
gelb	57	98
hellrot	61	100
rot	72	100
dunkelrot	75	100

Diese Zahlen zeigen, daß durch das violette Filter (S. 43) die stärkste Absorption erfolgt und dieses somit das geeignetste ist. Das violette Filter wurde verwendet.

Zum Nachweis dafür, daß die Gelbfärbung dem Beer'schen Gesetz unterlag, wurde folgendermaßen verfahren:

2 ccm einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung wurden in einem 200 ccm Meßkölbchen mit dest. Wasser auf 200 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden je 0,15 ccm, 0,2 ccm, 0,3 ccm, 0,4 ccm, 0,5 ccm, 0,6 ccm und 0,7 ccm genau abpipettiert und mit Reagenz auf genau 15 ccm aufgefüllt. (Der Gehalt der verwendeten Wasserstoffsuperoxydlösung wurde jodometrisch genau bestimmt). Es wurde dadurch eine Reihe von Färbungen erhalten, die sich gleichmäßig verstärkten. Die Färbungen wurden mit Rücksicht auf die geringe Farbstärke in der 3 cm Küvette gemessen. Die starken Färbungen, die in kleineren Küvetten abgelesen worden waren, wurden auf die 3 cm Küvette umgerechnet. Die Extinktionskoeffizienten, das sind die negativen dekadischen Logarithmen der abgelesenen Zahlen, mußten nun den angewendeten Mengen der Wasserstoffsuperoxydlösung bzw. dem darin enthaltenen aktiven Sauerstoff proportional sein. Die Färbung unterlag dem Beer'schen Gesetz, wenn die Schnittpunkte, der, in ein Koordinatensystem gebrachten Koeffizienten und der betreffenden Mengen aktiven Sauerstoffs, auf einer geraden Linie lagen. (Siehe Kurve.)



Weiter mußte das Verhältnis des Extinktionskoeffizienten (E) zu der betreffenden Menge aktiven Sauerstoffs bei allen Farbstufen denselben Wert ergeben.

Ablesung 3 cm u. 2 cm Küvette		E	Menge der H_2O_2-Lösung in ccm	Gehalt an aktivem O_2 mg	E 3 cm akt. O_2
1. 3 cm	65	0,18709	0,15	0,02316	8,078
2.	56,5	0,24791	0,2	0,03088	8,028
3.	42,5	0,37161	0,3	0,04632	8,023
4.	31,5	0,50169	0,4	0,06176	8,123
5. 2 cm	38,5	0,41454	0,5	0,07720	8,055
6.	32	0,49485	0,6	0,09264	8,012
7.	26,5	0,57675	0,7	0,10808	8,003
					Sa. 56,322
			Mittelwert;	56,33 : 7 =	8,046

Vorstehende Tabellen zeigen, daß die Färbung dem Beer'schen Gesetz entspricht.
Der Beweis wurde mehrere Male, auch mit Abänderung der Wasserstoffsuperoxydmenge und mit längeren Reihen von Farbstufen durchgeführt.

Berechnung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff:

Zur Berechnung des aktiven Sauerstoffs benutzen wir wieder obige Tabelle. Das Verhältnis von E zu aktivem Sauerstoff in mg beträgt im Durchschnitt 8,046. Demnach ist:

$$E : 8{,}046 = \text{akt. } O_2 \text{ mg}.$$

Ausarbeitung der Titanreaktion für Fette.

Um nun in Fetten den Peroxydgehalt zu bestimmen, wurde die Reaktion so ausgeführt, daß eine bestimmte Menge Oel bzw. Fett mit einer bestimmten Menge Reagenz kräftig durchgeschüttelt wird. Hierbei muß eine möglichst innige Emulsion erreicht werden, um die vorhandenen Peroxyde quantitativ zur Reaktion zu bringen.

Das Schütteln mit der Hand durch eine Schüttelmaschine zu ersetzen ist leider nicht möglich. Bei verschiedenen Versuchen mit den gebräuchlichen Schüttelmaschinen konnte nie eine völlige Emulsion erzielt werden.

Es bedurfte der verschiedensten Abänderungen, bis die Methode in der Art, wie sie im Folgenden genau beschrieben ist, festgelegt wurde. Da es nun darauf ankommt, kleinst mögliche Peroxydmengen schon zu bestimmen, d. h. hier auch schwache Gelbfärbungen abzulesen, mußte genügend Reagenz für die größte Küvette, die 3 cm lang ist und 10 ccm faßt, vorhanden sein. Da auch mit etwas Verlust gerechnet werden muß, wurden 15 ccm Reagenz als notwendig befunden. In gewisser Abhängigkeit von der Reagenzmenge wurde die Oelmenge auf 30 g festgesetzt. Mit Rücksicht auf die schwachen Färbungen mußte die größte Oelmenge genommen werden, die angängig war. Aus Sparsamkeitsgründen waren auch Versuche mit kleineren Oelmengen gemacht worden, was aber eine zu starke Herabminderung der Färbung zur Folge hatte. Außerdem mußte

das Verhältnis zwischen Oel und Reagenzflüssigkeit eine gute Emulsion zustande kommen lassen.

Neutrale oder noch besser alkalische Lösungen lassen sich mit Fett bzw. Oel besser emulgieren als saure. Es war deshalb versucht worden, das Reagenz erst mit alkalischer Seignettesalzlösung zu neutralisieren — Titansalze lösen sich nur in saurer Lösung — und dann zu emulgieren. Aber schon das neutralisierte Reagenz allein kurz geschüttelt, ergab nach Ansäuern eine Gelbfärbung, die durch Luftsauerstoff hervorgerufen war. Durch vorheriges Einleiten von Stickstoff und Arbeiten mit stickstoffgesättigtem Wasser war die Wirkung des Luftsauerstoffs auch nicht gänzlich auszuschalten.

Um nun mit dem sauren Reagenz leichter zu einer Emulsion zu kommen, war noch versucht worden, das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler zu kochen, was aber wegen zu starken Stoßens nicht durchführbar war. Ein Durchleiten von heißem Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch unterKonstanthalten der Reagenzmenge, um zu einer Emulsion des Reaktionsgemisches zu kommen und die Peroxyde quantitativ zur Reaktion zu bringen, führte auch nicht zum Ziele.

Gestört wird die Reaktion durch die Anwesenheit von Eiweiß. Festgestellt wurde dies bei dem Behandeln unausgelassener Butter. Es wurde dadurch bestätigt, daß Fett, welches eine starke Reaktion gab, mit Milch in verschiedenen Verhältnissen durchgemischt wurde. Die Reaktionen dieses Fett-Milch-Gemisches waren entweder stark geschwächt oder blieben ganz aus.

Dieser interessante Befund deutet an, daß offenbar eiweißhaltige Stoffe die peroxydischen Verbindungen zerstören, was möglicherweise Bedeutung für die Beurteilung der Haltbarkeit der Fette gewinnen könnte.

Die Gelbfärbung war, wie schon oben gesagt, in den meisten Fällen so schwach, daß die größte Küvette, 3 cm, zur Ablesung verwendet werden mußte. Es wurden daher nur die direkt abgelesenen Werte angegeben, also mußten Werte von stärkeren Färbungen, die in kleineren Küvetten abgelesen wurden, auf die 3 cm Küvette umgerechnet werden.

Parallelversuche mit der Methode ergaben stets die gleichen Werte.

Berechnung des aktiven Sauerstoffs.

Zu der Berechnung des in dem untersuchten Fett vorhandenen aktiven Sauerstoffs wird, wie auf S. 14 angegeben, verfahren. Nach der Versuchsordnung wird also die Farbstärke abgelesen, die von dem in 30 g Oel enthaltenen aktiven Sauerstoff in 15 ccm Reagenzflüssigkeit hervorgerufen wird. Das Verhältnis von E zu 8,046 gibt uns demnach die Menge aktiven Sauerstoffs in mg an, die in 30 g Oel enthalten ist. Das Verhältnis von E $\times$ 100 zu 241,38 (30 $\times$ 8,046) ist dann der Gehalt von aktivem Sauerstoff in mg %.

$$\text{akt. } O_2 \text{ mg } \% = \frac{E \times 100}{241{,}38}$$

Methode.

In ein Zentrifugenröhrchen von 50 ccm Fassungsvermögen werden 30 g Oel auf einer einfachen Waage genau abgewogen. Dazu werden aus einer Pipette 15 ccm Reagenz gegeben. Nach Verschließen des Röhrchens mit einem Gummistopfen wird dieses mit der Hand 20 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Darauf wird das Röhrchen nach Anwärmen im Wasserdampf 10 Minuten in einem Wasserbade von 60° erhitzt; dann wird nochmals 5 Minuten, etwa bis zum Erkalten, stark geschüttelt. Beim Schütteln muß jedesmal eine innige Emulsion der wässrigen Schicht mit dem Oele entstehen. Nun wird das Röhrchen wieder in das Wasserbad gebracht. bis die Emulsion, zum mindesten teilweise, auseinander gegangen ist. Zur völligen Trennung der wässrigen von der öligen Phase wird zentrifugiert.

Bei Vorhandensein von Peroxyd ist nun die wässrige Schicht gelb gefärbt, umso intensiver, je mehr Peroxyd vorhanden war.

Der gesamte Inhalt des Zentrifugierröhrchens wird nun in einen Scheidetrichter gegeben und nach Absitzen der wässrigen Schicht wird diese abgelassen und durch ein Kieselgurfilter in die Küvette filtriert, in der dann die Ablesung im Stufenphotometer erfolgt.
Bei Zimmertemperatur feste Fette müssen durch öfteres Eintauchen des Röhrchens in das Wasserbad flüssig gehalten werden.

Oefters trat der Fall ein, hauptsächlich bei Oelen mit stark ungesättigten Säuren wie Leinöl, Rüböl oder bei stark zersetzten Fetten oder Oelen, daß sich beim Zentrifugieren oben wohl eine klare Oelschicht bildete, aber anstelle der wässrigen Schicht sich eine steife Emulsion absetzte. Dann wurde die klare Oelschicht abgegossen und die Emulsion mit Petroläther durchgeschüttelt und zentrifugiert. Nach Abgießen der klaren Petrolätherschicht wurde nochmals so verfahren. Auf diese Weise wurde das noch in der Emulsion vorhandene Oel bis vielleicht auf kleinste Reste entfernt. Meistens war jetzt immer noch eine Emulsion vorhanden, die aber leicht durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade, wobei der restliche Petroläther verdunstete, getrennt wurde.

Anwendung der Methode.

Um einen Ueberblick über die Auswirkung der Reaktion zu erhalten, wurde sie zunächst mit einigen verdorbenen Fetten ausgeführt.

Tabelle 1.

Fett oder Oel:	sinnliche Wahrnehmungen:	Ablesung	akt. O_2 mg %
1. Olivenöl	stark ranzig	1,38	0,771
2. Palmkernöl	stark ranzig	7,5	0,466
3. Sesamöl	stark ranzig	15	0,341
4. Erdnußweichfett	ranzig	86	0,027
5. Rüböl	ranzig	84	0,0314
6. Mohnöl	ranzig	66,5	0,073
7. Gänsefett	stark ranzig	16	0,330
8. Wurstfett	nicht mehr gut	82	0,036
9. Rinderfett.	nicht mehr gut	89	0,021

Der sinnlichen Wahrnehmung nach, also nach Geruch und Geschmack beurteilt, waren sämtliche vorstehende Fette verdorben, wenn auch in verschiedenem Umfang. Alle gaben auch eine positive Peroxydreaktion. Nur in ganz vereinzelten Fällen gaben einwandfrei verdorbene Fette keine Peroxydreaktion. Die Stärke der Reaktion entsprach auch dem nach Geschmack und Geruch, empfundenen Verdorbenheitsgrad der Fette 1, 2, 3 und 7, die man als stark verdorben ansprechen mußte, zeigten auch einen hohen Peroxydgehalt. Die übrigen, die teilweise deutlich verdorben, teilweise nicht mehr gut waren, wiesen auch, aber bei weitem nicht so hohe Peroxydmengen auf. Die Methode kann demnach zur Beurteilung des Verdorbenheitsgrades eines Fettes herangezogen werden.

Um die Brauchbarkeit vorstehender Methode weiter zu beweisen, wurde die vermutliche Ursache des Entstehens peroxydischer Verbindungen, nämlich die Einwirkung des Lichtes, näher untersucht.

II. a) Vertalgung von Fetten durch Belichtung.

Bekanntlich werden Fette, besonders Butter, durch Sonnenbelichtung in sehr kurzer Zeit ausgesprochen talgig. Das Gleiche gilt für Trockenvollmilch. Wie schon eingangs erwähnt, ist das Licht in Anwesenheit des Luftsauerstoffes ein Hauptfaktor bei der Veränderung der Fette. Bei dieser Art der Veränderung tritt ausgesprochene Vertalgung des Fettes ein. Hauptsächlich Oele und Fette mit einem hohen Oelsäuregehalt sind sehr lichtempfindlich und der bald auftretende talgige, metallische Geruch und Geschmack ist sehr charakteristisch. Neben der typischen Geruchs- und Geschmacksveränderung tritt Bleichung ein.

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen frische Oele und Fette, die keinerlei Peroxydgehalt aufwiesen, in offene Schalen dünn ausgegossen, der prallen Belichtung durch die Frühjahrs- und Sommersonne ausgesetzt wurden. Sofort nach beendeter Belichtung wurde dann die Peroxydreaktion ausgeführt. (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Fett oder Oel:	Beschaffenheit	Zeit der Sonnenbelichtung in Stunden	Ablesung	akt. O_2 mg %
a) Pflanzliche Fette				
1. Erdnußöl	Arzneibuchware	1/2	42	0,156
„	„	1	35,8	0,185
2. Erdnußöl	Arzneibuchware	2	70	0,064
3. Erdnußöl	Arzneibuchware	2	70	0,064

(Fortsetzung von Tabelle 2.)

Fett oder Oel :	Beschaffenheit	Zeit der Sonnenbelichtung in Stunden	Ablesung	akt. O_2 mg %
4. Erdnußöl	Arzneibuchware	4	59	0,095
5. Sesamöl	Arzneibuchware	3	58	0,098
6. Olivenöl	Arzneibuchware	3	44	0,148
7. Rüböl	gut	3	79,5	0,041
8. Mohnöl	gut	3	83	0,034
9. Leinöl	Arzneibuchware	1/2	91	0,017
„	„	1	90	0,019
„	„	2	80	0,04
„	„	4	92	0,015
10. Kokosfett	rein	4	61	0,089
11. Palmkernöl	rein	4	66	0,075
12. Palmin	frisch	1/2	83	0,034
„	„	1	90	0,019
„	„	2	81	0,038
b) Tierische Fette				
13. Schweineschmalz	frisch	2	93	0,013
14. Rinderfett	noch gut	1/2	45	0,144
„	„	1	50	0,125

Wie wir sehen, reagieren die verschiedenen Oele sehr unterschiedlich auf Sonnenbelichtung. Die höchsten Werte bei Erdnußöl (1 und 2) wurden bei der Belichtung durch die Frühjahrssonne erzielt. Aehnlich verhalten sich Oliven- und Sesamöl. Alles Oele mit hohem Oeläuregehalt. Erdnußöl enthält davon 80%. Im Gegensatz dazu stehen Kokosöl und Palmkernfett. Kokosöl z. B. hat nur 2% Oelsäure, 45% Caprylsäure und im übrigen Laurin- und Myristinsäure. Bei Palmkernfett wurde aber auch ein ausgesprochen talgiger Geruch und Geschmack festgestellt.

Leinöl wies nach Belichtung entsprechend den kleinen Peroxydwerten auch keinerlei talgigen Geruch und Geschmack auf. Es war höchstens eine Intensivierung des bitteren Geschmacks festzustellen.

Schweineschmalz, das ja als hauptsächlichstes tierisches Nahrungsfett anzusprechen ist, wies stets nur eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit bei Belichtung auf. Es waren noch mehr Versuche damit angestellt worden; aber es wurden höchstens ganz schwache Färbungen, die keine direkten Ablesungen ergaben, erreicht. Um eine Reaktionsstörung durch etwa vorhandenes Eiweiß zu verhindern, wurde das Schmalz vor der Belichtung filtriert. Als besonders lichtempfindlich zeigte sich die Butter.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig, auf die Arbeit von Green und Hilditch (8) hinzuweisen, die in der Butter eine stark ungesättigte Oktadeca-diensäure aufgefunden haben, die man zur Erklärung der Lichtempfindlichkeit der Butter anführen könnte (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Butter, frisch	Zeit der Sonnenbelichtung in Stunden	Ablesung	akt. O_2 mg %
1. Butterschmalz, 2% Wasser, unfiltr.	1	66	0,075
	3	78,4	0,044
2. Butterschmalz, rein	1/2	52	0,118
	1	36	0,184
	2	34	0,194
3. „ nach 1 Std. umgerührt	2	25,2	0,246
4. Butter als solche belicht. vor Reakt. filtr.	1/4	42,5	0,154
	1/2	45	0,144
5. Butter als solche belicht. vor Reakt. filtr.	1/2	65	0,078
	1	62	0,086
6. „ Fett vor d. Reakt. nur abgegossen	1	79,8	0,041
7. Butter Fett vor Reakt. nur abgegossen	1	56,1	0,104
8. „ vor Reaktion filtriert	1	66,5	0,073
9. Butterschmalz vor Belichtung Ablesung 83	2	29,5	0,220
10. Butter als solche belichtet und zur Reaktion gebracht	1/2	94	0,011
	1	70	0,064
11. Butterschmalz	1/2	67	0,072
	1	35	0,187

Da es sich schon, wie gesagt, gezeigt hatte, daß durch Eiweiß eine Reaktionsstörung eintritt, wurde die Butter entweder schon vor der Belichtung oder erst vor dem Anschütteln mit dem Reagenz filtriert.
Z. B. ergab eine Butter als solche belichtet, bei der aber vor Ausführung der Reaktion das Fett abfiltriert worden war, eine Ablesung von 62. Ein anderer Teil derselben Probe wurde nur abgegossen, wobei doch noch kleine Eiweißmengen mitgerissen wurden und ergab die Ablesung von nur 79,8.

Grundsätzlich dürfte es wohl einerlei sein, ob die Butter als solche belichtet und dann filtriert oder erst filtriert und dann das reine Schmalz belichtet wird, nämlich bei der Bestrahlung schmilzt die dünn ausgestrichene Butter und Eiweiß und Wasser setzen sich so ab, daß die klare Fettschicht darüber steht. Wenn bei der nach der Bestrahlung filtrierten Butter (8) kleinere Werte festgestellt wurden, so wird das

wohl daher kommen, daß bei dem Filtrieren, welches in einem Heißwasserfilter vorgenommen werden mußte, eine Zersetzung der Peroxyde stattfindet. Die Tiefenwirkung bei der Bestrahlung scheint nicht sehr groß zu sein, da durch Umrühren während der Belichtung eine Erhöhung der Peroxydanlagerung erzielt wird (3).

Die weitaus größte Lichtempfindlichkeit wurde bei Tran festgestellt, im Besonderen bei Lebertran. Wahrscheinlich ist dieses auf seinen Gehalt an der stark ungesättigten Clupanodonsäure ($C_{22}H_{34}O_2$) zurückzuführen. In den meisten Fällen waren bei frischem Walfett oder Tran keine oder nur ganz geringe Mengen von Peroxyden vorhanden, diese traten jedoch sehr stark und schnell bei schon kurzer Belichtung, auch nur im diffusen Tageslicht auf. In einigen Fällen jedoch ergaben frische Trane, darunter auch Ware, die im übrigen den Anforderungen des D.A.B. VI entsprach, sofort starke Reaktionen. Wie gesagt, waren diese einwandfrei und wiesen auch keinen talgigen Geruch oder Geschmack auf. Sie müssen wohl, bevor sie in meine Hand kamen, dem Lichte ausgesetzt gewesen sein.

Tabelle 4.

Verschiedene frische Trane	Ablesung	akt. O_2 mg %
1. Walfett, rein, unbelichtet	30	0,2166
2. Walfett, rein, unbelichtet	92	0,015
derselbe, 2 Tage in diffusem Licht	17,5	0,314
„ 1/2 Stunde sonnenbelichtet	0,019*)	1,541
„ 1 Stunde sonnenbelichtet	0,000000295*)	3,534
3. Lebertran, D.A.B., rein	0,257*)	1,073
derselbe, 3 Stunden sonnenbelichtet	1,758*)	0,727
4. Lebertran, D.A.B., 2 Stunden sonnenbelichtet	33,9	0,195
5. Tran, raffiniert, rein, 2 Std. mit Ultralampe belichtet ohne Filter	0,24	1,085

Es könnte diese Eigenschaft des Tranes zu seiner Erkennung dienen. Daher wurde Tran mit filtriertem Schweineschmalz, welches keine Peroxyde enthielt, in verschiedenen Verhältnissen gemischt und dann die Reaktion ausgeführt. Der Tran war Lebertran und entsprach dem D.A.B. VI.

Schmalz	Lebertran	Ablesung	akt. O_2 mg %
5 g	25 g	3	0,631
10	20	4,3	0,566
15	15	10,7	0,402
20	10	35,4	0,187
25	5	57	0,101

Anhand dieses Versuches zeigt sich, daß schon durch geringe Beimischung des peroxydhaltigen Lebertranes zu dem Schweineschmalz

*) Durch Umrechnung ermittelt.

eine Reaktion erfolgt, die in dieser Stärke niemals von reinem Schmalz gegeben wurde. Mit steigendem Trangehalt verstärkt sich die Reaktion naturgemäß immer mehr.

Um nun einen Aufschluß darüber zu bekommen, ob sich in einem zu untersuchenden Fett Tran befindet, könnte man dieses kurze Zeit der Belichtung durch Sonne oder Ultralampe aussetzen und dann der Peroxydreaktion unterwerfen. Bei sehr schneller und starker Oxydation ist aller Wahrscheinlichkeit nach Tran in dem Fett vorhanden.

Man könnte folgendermaßen verfahren: Etwa 35 g des fraglichen Fettes werden in einer Schale dünn ausgegossen, 15 Min mit der Ultralampe ohne Filter belichtet. Sofort nach der Belichtung wird dann die Reaktion angestellt. Ist die Reaktion negativ oder nur sehr schwach positiv, ist kein Tran vorhanden. Zum Vergleich wird ein Parallelversuch mit einem bekannten Fett ähnlicher Zusammensetzung, welches aber keinen Tran enthalten darf, ausgeführt.

Gehärtete Trane verhalten sich ebenso wie flüssige bei Belichtung.

Das Sonnenlicht wurde bei verschiedenen Versuchen auch durch Bestrahlen mit der Ultralampe ersetzt. Bei Vorschalten des Filters blieb in der gleichen Zeit die Wirkung hinter der des Sonnenlichtes zurück.

Tabelle 5.

Fett oder Oel:	Zeit der Belichtung mit Ultralampe in Stunden	Ablesung	akt. O_2 mg %
1. Butterschmalz	1/2	67	0,072
	1	35	0,187
2. Butter als solche belicht. u. z. Reakt. gebr.	1/2	94	0,011
	1	70	0,064
3. Kokosfett	1/2	0	0
	1	0	0
4. Leinöl	2	91	0,017
5. Erdnußöl, raffiniert, frisch ohne Filter belichtet	2	37,5	0,177
6. Tran, raffiniert, frisch ohne Filter belichtet	2	0,24	1,085

Neben vorbeschriebener quantitativer Methode wurde auch stets die qualitative Probe mit Jodzinkstärke durchgeführt (s. S. 13). Die Resultate entsprachen einander.

Genauere Untersuchung talgiger Fette mit anderen Reaktionen. Ketonreaktion.

Bei der Belichtung von Fetten und Oelen treten neben Peroxyden in erster Linie noch Ketone auf, was schon durch die Arbeiten von Schmalfuß bekannt ist. Anhand seiner Arbeiten beweist Schmalfuß (9), daß ein Ketonigwerden durch Licht ohne Wasser und Mitwirkung von Kleinlebewesen eine allgemeine Eigenschaft der Fette ist. Es wurden verschiedene Fette, darunter auch Kokosöl in Gefäßen aus durchsichtigem Quarz von der Form flacher Wägegläschen mit eingeschliffenem Deckel mit Quecksilberlicht bestrahlt. Eine andere Probe wurde solange im Dunkel bei 50° aufbewahrt. Die belichteten Proben erwiesen sich als stark ketonig, die unbelichteten enthielten kein oder nur wenig Keton.

Zum Nachweis der Ketone benutzte ich die von Täufel und Thaler (10) vorgeschlagene und von Schmalfuß (9) verbesserte Methode in etwas veränderter Form. Die Methode beruht darauf, daß die mit Wasserdampf aus dem Fett abdestillierten Ketone durch Zugabe von Salicylaldehyd, mit dem sie eine Rotfärbung ergeben, nachgewiesen werden. Das Abdestillieren der Ketone wurde in der auf S. 34 beschriebenen Apparatur vorgenommen (Abb S. 35).

Methode: In Kolben 3 wurden 10 g des zu untersuchenden Fettes und 10 g gesättigte Kochsalzlösung eingewogen. Bei ruhiger Destillation wurden 4 mal je 1 ccm in vorgelegte Reagenzröhrchen abdestilliert. Jede Fraktion wurde mit 0,2 ccm reinem Salicylaldehyd und 3 ccm rauchender Salzsäure versetzt, gut durchgeschüttelt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach 1 Minute wurde nach Zugabe von 0,5 ccm Chloroform nochmals durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Keton ist die sich am Boden des Röhrchens absetzende Salicylaldehyd-Chloroformschicht rosarot bis rot gefärbt. Andernfalls bleibt diese Schicht weiß oder wird etwas gelblich. Die Reaktion ist zwar nur qualitativ, läßt aber anhand der Intensität der Färbung doch erkennen, ob die vorhandenen Ketone nur in sehr geringer oder größerer Menge anwesend sind. Unter Umständen kann die Färbung erst nach 3 bis 4 Minuten auftreten.

Vor jeder neuen Destillation wurde die Apparatur stets etwa 10 Minuten mit heißem Wasserdampf durchgeblasen. In einer kondensierten Probe dieses Dampfes wurde immer eine Gegenprobe ausgeführt, sodaß keinerlei Fehlangaben möglich waren.

Aldehydreaktionen.

Zu dem Nachweis von Aldehyden wurde die von Lea (6) angegebene Methode verwendet.

Methode: 5 ccm Oel werden in 5 ccm Chloroform in einem graduierten Reagenzröhrchen mit Glasstopfen gelöst und dann nach Zugabe von 10 ccm Schiff's Reagenz (Fuchsinschweflige Säure)

Tabelle 6.

Fett oder Oel:	Beschaffenheit	Zeit der Lichteinwirkung in Std.	Geruch	Geschmack
a) Durch Sonnenbelichtung veränderte Fette.				
Erdnußöl	normal	0	gut	gut
		1/2	talgig	talgig
		1	talgig	talgig
Leinöl	rein	0	normal	normal
		1/2	normal	bitter
		1	normal	bitter
		2	normal	bitter
		4	etwas talgig	bitter
Kokosfett	rein	0	gut	gut
		4	talgig	stark talgig
Palmkernöl	rein	0	gut	gut
		4	stark talgig	stark talgig
Butterschmalz	normal	0	gut	gut
		1/2	talgig	talgig
		1	talgig	talgig
		2	talgig	talgig
nach einer Std.	umgerührt	2	talgig	talgig
Rinderfett	normal	0	etwas unangenehm	etwas unangenehm
		1/2	talgig	talgig
		1	talgig	talgig
b) Durch Belichtung mit der Ultralampe verän				
Leinöl	rein	0	normal	normal
		2	unverändert	bitter
Kokosfett	rein	0	gut	gut
		1/4	unverändert	unverändert
		1	unverändert	etwas intensiver
Butter, unausgelassen	normal	0	gut	gut
		1/4	gut	gut
		1/2	gut	leicht talgig
		1	schwach talgig	schwach talgig
Butterschmalz	normal	0	gut	gut
		1/4	gut	gut
		1/2	gut	leicht talgig
		1	talgig	talgig

Zeichenerklärung:

\+ = positive Reaktion
++ = stark positive Reaktion
+++ = sehr stark pos. Reaktion

Säure-grad	Aktiver Sauerstoff: Jod-zink-stärke-reaktion	Aktiver Sauerstoff: Titan-reaktion Ab-lesung	Aktiver Sauerstoff: Titan-reaktion mg O_2 %	Aldehyd-nachweis mit Schiff's Reagenz	Epihydrinaldehyd-reaktion nach Kreis	Epihydrinaldehyd-reaktion nach Kreis-Täufel	Keton-nach-weis
0,8	o	o	o	---	o	o	o
0,8	+	42	0,156	---	o	o	o
0,8	+	35,8	0,185	---	(+)	(+)	(+)
2,94	o	97	0,0055	o	o	o	(+)
2,94	(+)	91	0,017	+	o	o	+
2,94	(+)	90	0,019	+	o	o	+
2,98	+	80	0,04	+	(+)	(+)	+
2,93	+	92	0,015	+	+	+	++
0,16	o	o	o	---	o	o	o
0,16	+	61	0,089	---	o	o	(+)
0,22	o	o	o	---	o	o	o
0,22	+	66	0,075	---	o	o	+
1,3	o	o	o	---	o	o	o
1,3	+	52	0,118	---	o	o	+
1,3	+	36	0,184	---	o	o	+
1,3	+	34	0,194	---	o	o	+
1,3	+	25,5	0,246	---	o	o	+
2,7	(+)	o	o	---	o	o	(+)
2,7	+	45	0,144	---	o	o	(+)
2.7	+	50	0,125	---	o	o	(+)
derte Fette.							
3,0	(+)	97	0,0055	o	o	o	(+)
3,0	(+)	91	0,017	+	o	o	+
0,37	o	o	o	o	o	o	o
0,37	(+)	o	o	o	o	o	o
0,37	(+)	o	o	o	o	o	(+)
1,42	o	o	o	---	o	o	o
1,42	(+)	o	o	---	o	o	o
1,42	+	94	0,011	---	o	o	(+)
1,42	+	70	0,064	---	o	o	(+)
1,42	o	o	o	---	o	o	o
1,42	(+)	o	o	---	o	o	---
1,42	+	67	0,072	---	o	o	---
1,42	+	35	0,187	---	o	o	---

(+) = schwach positiv. Reaktion
o = negative Reaktion
--- = Reaktion nicht ausgeführt.

1 Minute kräftig durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Aldehyd tritt eine blau-violett-Färbung auf. Sehr schwache Färbungen werden erst nach Absitzen der Chlorformölschicht deutlich. Auch diese Probe ist qualitativ, gibt aber anhand der Färbungsintensität einigen Aufschluß über die vorhandene Aldehydmenge.

In einigen Fällen wurde auch direkt nach Belichtung des Oeles das Auftreten des Epihydrinaldehyds beobachtet, der ja die Kreis'sche Reaktion bedingen soll. Meistens wurde dieser Nachweis auf zwei verschiedene Arten ausgeführt.

1. Kreis-Reaktion von Lea angegeben: 5 ccm Oel werden in 5 ccm Petroläther in einem graduierten Röhrchen mit Glasstopfen gelöst und nach Zugabe von 10 ccm rauchender Salzsäure 1 Minute durchgeschüttelt; dann werden 0,5 ccm einer 1%igen ätherischen Phloroglucinlösung zugegeben und nochmals 1 Minute durchgeschüttelt. Bei Gegenwart von Epihydrinaldehyd tritt eine rosa bis violettrote Färbung auf.

Theoretisch einwandfreier ist die von Täufel angegebene Form der Kreis-Reaktion. (11).

2. Kreis-Täufel-Reaktion: In ein Reagenzrohr werden 5 ccm Oel und 5 ccm rauchende Salzsäure gegeben, dann wird das Rohr mit einem Wattebausch verschlossen, auf dessen Unterseite vorher 0,5 ccm einer 1%igen ätherischen Phloroglucinlösung und 5 Tropfen verdünnter Salzsäure aufgetropft wurden. Dann wird vorsichtig geschüttelt, um das Oel mit der rauchenden Salzsäure zu mischen. Hierbei muß vorsichtig verfahren werden, damit nichts von der Oel-Salzsäure-Mischung an die Watte spritzt. Bei Anwesenheit von Epihydrinaldehyd wird dieser von der rauchenden Salzsäure aus dem Oel in Freiheit gesetzt und verflüchtigt sich. In der Watte reagiert er nun mit dem Phloroglucin. Es entsteht ein gefärbtes Kondensationsprodukt. Die Watte ist bei Anwesenheit von Epihydrinaldehyd rosa bis violett gefärbt. Auch diese Reaktion gibt durch die Farbstärke einigen Aufschluß über die Menge des vorhandenen Epihydrinaldehyds.

Bei den ersten in dieser Richtung angestellten Versuchen war die Aldehydprobe mit Schiff'schem Reagenz noch nicht in die Untersuchungsreihe aufgenommen. Im übrigen kann man Folgendes aus der Tabelle 6 ersehen. Der Säuregrad bleibt durchweg konstant. Der einzige Fall, bei dem im Laufe längerer Belichtung der Epihydrinaldehyd auftritt, findet sich bei dem Leinöl. Hierbei war überhaupt sehr gut ein allmähliches Intensiverwerden der Aldehyd- und Ketonreaktion zu beobachten. Nach 4 Stunden war der Peroxydgehalt gegenüber dem nach 2 Std. untersuchten Probematerial zurückgegangen, dafür war aber die Ketonreaktion wesentlich stärker, was wohl auf umfangreicheren Molekelzerfall zurückzuführen ist.

Wenn also Leinöl auch bei der Belichtung überhaupt nur schwache Peroxydanlagerung erkennen läßt, so kann man trotzdem nicht behaupten, daß es unempfindlicher gegen Licht sei, was ja das Aufreten von Ketonen und Aldehyden beweist. Der Geschmack und Geruch ist hier ja

auch im Gegensatz zu sämtlichen anderen Fetten, die einen eindeutig talgigen Geschmack und Geruch aufweisen, überwiegend bitter. Eine Bleichung konnte hier nicht festgestellt werden.

In der Tabelle sind bis auf wenige Ausnahmen, alle Verdorbenheitsreaktionen positiv. Bei der Untersuchung dieser Fette handelte es sich auch weniger darum, den Grad der Verdorbenheit bei den Fetten festzustellen, sondern vielmehr sollten die Reaktionen an diesen geprüft werden.

Anschließend noch die Ergebnisse bei schon verdorbenen Fetten.

Tabelle 7.

Fett oder Oel:	Sinnliche Wahrnehmung	Säuregrad	Aktiver Sauerstoff: Jodzinkstärkereaktion	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion: Ablesung	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion: mg O_2 %	Aldehydnachweis m. Schiffs Reagenz	Epihydrinaldehydreaktion n. Kreis-Täufel	Ketonnachweis
Sesamöl	stark ranzig	41,6	+++	15	0,341	++	++	++
Palmkernöl	stark ranzig	29,5	++	7,5	0,466	---	o	+
Olivenöl	stark ranzig	100,3	+++	1,38	0,77	++	+	++
Gänsefett	stark ranzig	10,9	++	16	0,329	++	++	++
Wurstfett	stark ranzig	12	+++	---	---	++	++	++
Wurstfett	nicht mehr gut	11	+	82	0,036	+	+	---
Rinderfett	noch nicht verdorben	3,2	(+)	89	0,021	(+)	o	(+)

Zusammenfassend kann über die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche gesagt werden, daß bei Belichtung von Fetten in kurzer Zeit eine Sauerstoffanlagerung erfolgt, wohl in Form von Fettsäure-Peroxyden, die dann einige Zeit in dem Fett beständig sind. Und zwar ist die Sauerstoffaufnahme umso stärker, je größer die Menge der in dem Fett enthaltenen ungesättigten Fettsäuren ist. Eine Ausnahme hierbei bildet das Leinöl, bei dem in kürzerer Zeit, d. h. hier bei einer Belichtung bis 4 Stunden, nur ganz geringe Peroxydreaktionen

erzielt wurden. Uebereinstimmend mit dem Auftreten von Peroxyden ist das von Ketonen. Nach Belichtung wurden stets auch Ketone vorgefunden. Bei Leinöl wurden ebenfalls Ketone festgestellt, daneben auch Aldehyde, die sich bei längerer Belichtung merklich vermehrten. Dieser Umstand läßt demnach die Annahme nicht zu, daß Leinöl der Belichtung einen größeren Widerstand entgegensetzt, oder daß dieses eine längere Induktionsperiode besitze als die anderen Fette oder Öele.

Nicht im Einklang mit der Peroxydreaktion steht die Kreis-Täufel-Reaktion. Diese war direkt nach Belichtung nur in ganz wenigen Fällen positiv. Der Epihydrinaldehyd tritt demnach erst im weiteren Verlauf der Zersetzung auf. (Tabelle 11). Bei manchen Fetten ist er überhaupt nicht nachweisbar.

Eine Veränderung des Säuregrades tritt durch Belichtung nicht ein.

Tabelle 8.

Erdnußöl:	Versuchsdauer in Stunden	Geruch
A).		
rein	0	gut
1. Im Dunkeln feuchte Luft durchgeleitet	120	gut
	154	muffig
Im Hellen feuchte Luft durchgeleitet	165	muffig
2. Im Dunkeln trockene Luft durchgeleitet	120	gut
	154	gut
Im Hellen trockene Luft durchgeleitet	165	verdorben talgig
3. Im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt	439	gut
B).		
rein	0	gut
1. Im Hellen Luft durchgeleitet mit $CuSO_4$-Lösung	60	normal
2. Im Dunkeln Luft durchgeleitet mit $CuSO_4$-Lösung	60	normal
C).		
rein	0	gut
1. Im Hellen Luft durchgeleitet mit CuO trochen	100	gut
2. Im Dunkeln Luft durchgeleitet mit CuO trocken	100	gut

II. b) Versuche über den Einfluß von Luftsauerstoff.

Bei Belichtung von Fetten an der Luft tritt also in kurzer Zeit Anlagerung von Sauerstoff und damit häufig verbunden auch Talgigkeit ein. Es sollte nun die Wirkung der Luft unter Ausschalten des Lichtes untersucht werden.

Es wurde der Einfluß des Luftsauerstoffes auf Fett in trockenen Zustand und in Anwesenheit von Wasser geprüft, weiter in Anwesenheit von Katalysatoren mit Wasser und in trockenem Zustande.
Als Katalysator wurde Kupfer verwendet. Es ist bewiesen, daß bei Trockenmilch durch Kupfer eine Beschleunigung der Zersetzung eintritt (Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1924).

Um vergleichen zu können, wurde bei den Versuchen, die mit einem Katalysator angesetzt waren, je einer im Dunkeln und ein Parallelversuch im diffusen Tageslicht ausgeführt.

		Aktiver Sauerstoff			Epihydrin-	
		Jodzink-	Titanreaktion		aldehyd-	Keton-
Geschmack	Säuregrad	stärke-reaktion	Ab-lesung	mg O_2 %	reakt. nach Kreis-Täufel	nach-weis
gut	0,82	o	o	o	+	o
gut	0,28	o	o	o	+	o
muffig	0,29	o	o	o	++	+
muffig talg.	0,44	+	74	0,054	++	++
gut	0,28	o	o	o	+	o
gut	0,28	o	o	o	++	(+)
verdorben talgig	0,36	+	60	0,092	++	+
gut	0,28	o	o	o	+	(+)
gut	0,32	o	o	o	(+)	o
leicht talg.	0,38	(+)	87	0,025	+	+
normal	0,36	(+)	87	0,025	+	+
gut	0,29	o	o	o	(+)	o
metallisch talgig	0,32	(+)	92,5	0,014	(+)	(+)
metallisch	0,31	o	o	o	(+)	(+)

Einwirkung des Luftsauerstoffes bei Lichtabschluß.

Um die Wirkung des Luftsauerstoffes auf Fett bei Lichtabschluß zu prüfen, wurde Luft durch Oel, welches gänzlich im Dunkeln gehalten wurde, durchgesaugt.

Es wurden zwei Versuche angesetzt.

Bei dem einen (1) wurde feuchte und bei dem anderen (2) trockene Luft durchgesaugt.

Versuch (1): 250 g reines Erdnußöl wurden in einer Waschflasche mit eingeschliffenem Aufsatz mit 2,5 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt und dann über eine Saugflasche mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Auf der anderen Seite wurde der Oelflasche noch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche vorgeschaltet. Die Oelflasche wurde mit schwarzem Papier verkleidet und noch in einen verschließbaren Pappkasten gestellt. Für die Verbindungsschläuche waren in diesem kleine Löcher angebracht.

Versuch (2): 250 g desselben Oeles wie bei (1) wurden in eine Waschflasche mit eingeschliffenem Aufsatz gegeben. Dann wurde die Flasche über eine Saugflasche mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Auf der anderen Seite wurde der Oelflasche eine Waschflasche vorgeschaltet, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war. Außerdem war dieser wiederum ein Chlorkalziumröhrchen vorgeschaltet. Die Oelflasche war gegen Licht wie bei (1) geschützt.

Versuch (3): Eine Probe desselben Oeles wie bei (1) und (2) wurde einfach in einer mit Kork verschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur dunkel aufbewahrt.

Tabelle 8 — (Siehe Seiten 28 und 29)

Zu Tabelle 8 A). Es ist auffallend, daß hier die Kreis-Täufel-Reaktion schon in dem frischen Oel, in dem noch keinerlei Anzeichen für Verdorbenheit vorhanden waren, positiv war. Dies war jedoch gerade bei Erdnußöl öfter der Fall.

Bei Betrachtung der Ergebnisse konnte nach 120 Stunden Luftdurchsaugen noch keinerlei Veränderung des Oeles festgestellt werden. Nach weiteren 154 Stunden hatte sich bei 1. — bei dem das zugegebene Wasser von Zeit zu Zeit wieder mit dem Oel durchgeschüttelt worden war, sich aber rasch immer wieder abgesetzt hatte — in dem Wasser am Boden eine Bakterienflora entwickelt. Das Oel hatte einen muffigen Geruch und Geschmack, die Kreis-Täufel-Reaktion hatte sich verstärkt und Ketone waren entstanden. Bei 2. war außer einer Verstärkung der Kreis-Täufel-Reaktion und einem schwachen Ketonauftreten namentlich auch geruchlich und geschmacklich nichts verändert. Dieser Befund entsprach etwa dem Endbefund bei 3.

Einwirkung des Luftsauerstoffes in diffusem Tageslicht.

Von beiden Oelflaschen wurden nun die Verkleidungen entfernt, und die Versuche wurden im diffusen Tageslicht fortgesetzt. Nach 165 weiteren Stunden konnten wesentliche Veränderungen festgesellt werden. Jetzt war auch der bis dahin gleichgebliebene Säuregrad etwas gestiegen, und es waren Peroxyde gebildet worden. Beide Proben waren auch gebleicht, 1. sogar sehr stark. 1. hatte zwar eine schwächere Peroxydreaktion als 2., dafür aber eine sehr verstärkte Ketonreaktion, und einen erhöhten Säuregrad.

Wie also aus den Versuchen ersichtlich, ist Fett im Dunkeln sehr beständig gegen Luft. Licht, wenn auch nur diffus, wirkt gleich ungeheuer beschleunigend auf die Zersetzung. (Tabelle 8 A).

Einwirkung des Luftsauerstoffes in Anwesenheit von Katalysatoren.

Es sollte nun im weiteren die Fettwiderstandsfähigkeit gegen Luft in Anwesenheit von Katalysatoren geprüft werden. Als Katalysator sollte Kupfer verwendet werden.

Es wurden zwei Versuche angesetzt, von denen einer in diffusem Licht, der andere im Dunkeln vorgenommen wurde. 10 mg Kupfer wurden auf 1 kg Oel verwendet und zwar wurde der Katalysator in Form von wässriger Kupfersulfatlösung zugegeben. 0,3928 g $CuSO_4$ (+ 5 Kristallwasser), entsprechend 0,1 g Cu, wurden in 100 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden 2,5 ccm mit 250 g reinem Erdnußöl in einer Waschflasche durchgeschüttelt; dann wurde die Waschflasche über eine Saugflasche mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und auf der anderen Seite wurde ein Wattepfropfen in einem Kalziumchloridröhrchen zum Schutz gegen Bakterien vorgeschaltet. Nach 60stündigem Luftdurchsaugen konnte bei beiden Proben das Auftreten von geringen Mengen von Peroxyd und daneben das Vorhandensein von Ketonen festgestellt werden. 1. war etwas gebleicht.

Zu Tabelle 8 B).: Bei einem weiteren Versuch dieser Art wurde als Katalysator sehr fein pulverisiertes Kupferoxyd genommen, das direkt mit dem Oel gemischt wurde. 20 mg Cu sollten auf 1 kg Oel verwendet werden, dem entsprachen 25 mg CuO. Auf 250 g reines Erdnußöl kamen 0,00626 g CuO und zwar wurde dieses zunächst mit einem kleinen Teil des Oeles in einem Mörser innig verrieben und die Verreibung dann mit dem Rest des Oeles in einer Waschflasche stark durchgeschüttelt. Die Oelflasche wurde über eine Saugflasche mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Auf der anderen Seite wurde der Oelflasche ein Trockenturm, der Kalziumchlorid enthielt, vorgeschaltet. Es liefen gleichzeitig zwei Versuche, der eine (1.) in diffusem Licht, der andere (2.) im Dunkeln. Die Oelflasche wurde dabei, wie oben, gegen Licht geschützt.

Tabelle 9.

Fett oder Oel:	Menge in g	Zeit der Erhitzung im Trockenschrank	Geruch	Geschmack	Aktiver Sauerstoff: Jodzinkstärkereaktion	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion Ablesung	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion mg O_2 %	Epihydrinaldehydreaktion n. Kreis-Täufel	Ketonnachweis
1. Erdnußöl		0	gut	gut	0	0	0	0	0
	1,2374	1¾	ranzig	ranzig	+	70	0,064	0	++
2 Kokosöl		0	gut	gut	0	0	0	0	0
	4,5386	2	leicht ranzig	leicht ranzig	+	85	0,03	0	+
3. Schweineschmalz		0	gut	gut	0	0	0	0	0
	1,9182	2	ranzig	ranzig	(+)	0	0	++	+

Zu Tabelle 8 C.): Bei diesem Versuch, bei dem im Gegensatz zu dem vorherigen keinerlei Feuchtigkeit mit dem Oel in Berührung kam, wurden noch weniger Veränderungen festgestellt. Auch hier sehen wir eine stärkere Veränderung bei dem, wenn auch nur diffus belichteten Oel. Auch war dieses gebleicht. Sehr wenig beeinflußt wurde bei allen Versuchen der Säuregrad.

Eine etwas schnellere Zunahme konnte festgestellt werden bei der direkten Sonnenbestrahlung eines mit CuO versetzten Oeles. Das Oel C 1. wurde nach Abbrechen des Versuches der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Nach 1 Stunde war der Säuregrad von 0,32 auf 0,8 und nach 2 Stunden auf 1,1 gestiegen. Der Peroxydwert betrug zuletzt 0,08 mg % akt. O_2 (Ablesung 64). Die Reaktion wurde nach Filtrieren des Oeles ausgeführt. Hier blieb der Katalysator ohne Einfluß. Die stärksten Veränderungen bei den Luftdurchleitungsversuchen wiesen demnach die wasserhaltigen Fette auf.

II. c) Versuche über den Einfluß der Temperatur auf Peroxydbildung bei Fetten.

Die Neigung zu einer Veränderung bzw. Zersetzung ist bei den verschiedenen Fetten unterschiedlich. Um hier einen genaueren Einblick zu gewinnen, hat Lea (12) Filtrierpapierstreifen mit Oelen bezw. Fetten getränkt und diese nun im Dunkeln der Hitze ausgesetzt. Wegen der außerordentlich großen Oberfläche der Fette konnte nun die Hitze sehr schnell auf diese einwirken. Anhand der nachher angestellten Verdorbenheitsreaktionen konnte die Widerstandsfähigkeit der einzelnen Fette ermittelt werden.

Diese Arbeiten von Lea dienten als Vorlage bei einigen Versuchen, bei denen kurz auf den Einfluß der Wärme bei Lichtabschluß eingegangen wurde. Bei den Versuchen wurde folgendermaßen verfahren:

Ein Stück Filtrierpapier wurde zum Aufhängen mit einem Draht versehen und genau gewogen. Dann wurde das Papier mit Oel bzw. Fett getränkt und zur Ermittlung der aufgesaugten Fettmenge zurückgewogen. Hierauf wurde es besimmte Zeit in den auf 100° erhitzten Trockenschrank gehängt. Nach dem Erhitzen wurden Peroxyd, Kreis-Täufel und Ketonreaktionen mit dem Fett bzw. Oel getränkten Papier ausgeführt. Vorher waren dieselben Reaktionen in dem frischen Fett bzw. Oel vorgenommen worden. (Tabelle 9).

Die Ergebnisse beweisen deutlich, daß Hitze auch bei Lichtabschluß sehr stark zersetzend auf Fette einwirkt. Es findet eine starke Anlagerung von akt. O_2 statt, die durchweg in Geschmacksveränderung zum Ausdruck kommt, auffallenderweise aber ranzigen und nicht talgigen Charakter besitzt. Neben Peroxyden finden wir überall auch Ketone. Schweineschmalz, das nur eine schwache Peroxydreaktion zeigte, enthielt als einziges Fett Epihydrinaldehyd. Die Reaktionen waren sehr stark, zumal in Anbetracht der geringen Oelmengen, die verwendet worden waren.

III. Nachweis verdorbener Fette durch das Erfassen flüchtiger Bestandteile.

III. a) Ausarbeitung eines Verfahrens.

Bei fast allen Versuchen, die eine beschleunigte Fettzersetzung bezweckten, wurde bald nach Ansatz des Versuches das Auftreten von Ketonen, in zweiter Linie auch von Aldehyden beobachtet. Diese Beobachtung ließ die Vermutung aufkommen, daß man auch durch Erfassen der flüchtigen Bestandteile Unterschiede in frischen und verdorbenen Fetten feststellen könne. Dies führte zu der Ausarbeitung einer Methode, mit deren Hilfe laboratoriumsmäßig eine beginnende Fettzersetzung leicht nachgewiesen werden kann. Auch soll dadurch der Stand einer schon vorhandenen Zersetzung beurteilt werden können.

Oxydationsmethode.

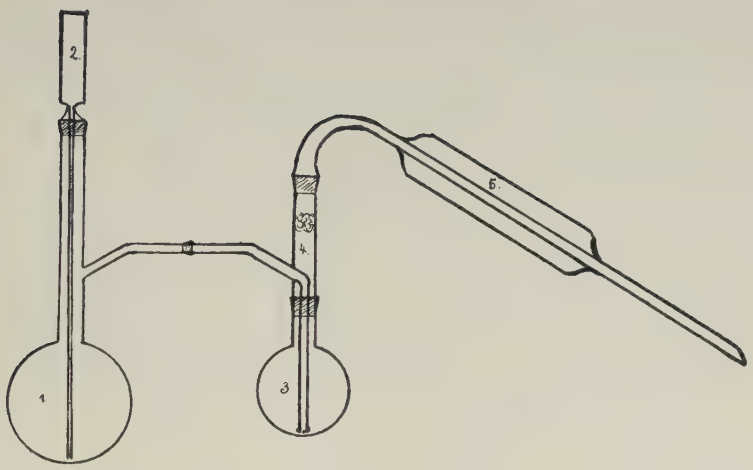
Issoglio (13) gibt schon eine Methode an zur oxydativen Bestimmung flüchtiger Bestandteile im Fett. Die Beschreibung des Verfahrens entnahm ich aus Grün (13), da die Originalliteratur nicht zu beschaffen war. Diese Methode schien mir vielversprechend, weswegen sie neu bearbeitet wurde. Es wurden gute Erfolge damit erzielt.

Die Methode beruht darauf, daß mittels Wasserdampfdestillation aus 10 g des zu untersuchenden Fettes oder Oeles die wasserdampfflüchtigen Bestandteile abdestilliert werden. Es werden 30 ccm abdestilliert und dann durch Kochen mit einer bekannten Menge n/100 $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Durch Titration des $KMnO_4$-Ueberschusses können dann die flüchtigen Anteile mengenmäßig bestimmt werden.

Zur Durchführung des Versuches wurde eine Apparatur von mir konstruiert, die verschiedenen Bedingungen gerecht sein mußte. Die Apparatur mußte handlich sein und für das Untersuchungslaboratorium brauchbar. Weiterhin mußte jeglicher Kork- oder Gummiverschluß vermieden werden. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß Ketonreaktionen in Apparaturen mit Kork oder Gummiverschlüssen stets positiv waren. Die Apparatur mußte dann auch leicht zu reinigen sein.

Apparatur zur Bestimmung der Oxydationszahl.

Die Apparatur besteht aus fünf Teilen. 1. Ein Wasserkolben von 300 ccm Inhalt mit 2. eingeschliffenem Steigrohr. 3. ein Kolben für das Fett von 100 ccm Inhalt und 4. ein Aufsatz von 11 cm Höhe auf diesen. In den Aufsatz wird etwas Glaswolle gesteckt, um ein Ueberspritzen von Fett zu verhindern. In diesen Aufsatz, der in den Fettkolben eingeschliffen ist, ist das Wasserdampfeinleitungsrohr eingeschmolzen. In den Aufsatz ist 5. ein 50 cm langer schräg absteigender Kühler eingeschliffen.



Der Festlegung der Methode in der anschließend genau beschriebenen Weise gingen verschiedene Arbeiten voraus. Die Fettmenge von 10 g genügt, und ist auch aus Sparsamkeitsrücksichten empfehlenswert. 30 ccm Destillat bieten die Gewähr, daß die Hauptmenge der flüchtigen Bestandteile übergetrieben ist. Bei meinen Versuchen finden sich auch in späteren Fraktionen kleine Mengen flüchtiger Bestandteile. Deren Entstehung ist aber wohl auf eine Zersetzung während der Destillation zurückzuführen. 30 ccm Destillat ist weiterhin eine Menge, die sich gut kochen und titrieren läßt und, was wesentlich ist, es ist die Menge, die gerade in etwa 10 Minuten bei ruhiger Destillation übergeht. Es wird hierdurch ein zu langes oder zu starkes Erhitzen des Fettes, welches zweifellos Veränderungen in diesem bedingt, vermieden.
Die Methode ist recht empfindlich und bedingt ein genaues und sauberes Arbeiten. Es wurde beobachtet, daß schon gewöhnliches und sogar dest. Wasser recht hohe Oxydationszahlen lieferten (etwa 1—2). Gewöhnliche n/100 $KMnO_4$-Lösungen ergaben allein gekocht schon Werte bis zu 1, d. h. sie nahmen an Reaktionsfähigkeit entsprechend 1 ccm n/100 $KMnO_4$ ab. Um nun jegliche Einflüsse auszuschalten und alle Möglichkeiten von außen, Staub usw. in das Reaktionsgemisch zu bringen, zu vermeiden, wurde die n/100 $KMnO_4$-Lösung schon gleich mit verdünnter Schwefelsäure (40 ccm konz. Schwefelsäure auf 1 Liter) hergestellt, dann $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten durch einen Asbestfilter filtriert. Die Lösung wurde dunkel aufbewahrt. Die Lösung hielt sich einige Wochen; es mußte nur öfters, d. h. nach spätestens 3 Tagen, der Faktor neu festgestellt werden.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode war der Umstand, daß alle zu Nahrungszwecken verwendeten Oele und Fette in frischem Zustand annähernd die gleichen Werte ergaben, weil es sonst nicht möglich ist, einen einheitlichen Grenzwert aufzustellen. Hier muß

auch noch betont werden, daß Doppelbestimmungen immer sehr gut übereinstimmende Werte ergaben.

Zur Beschaffung von garantiert reinen und frischen Fetten wandte ich mich an die Firma F. Thörls, Vereinigte Harburger Oelfabriken, Harburg-Wilhelmsburg 1, die mir in liebenswürdigster Weise eine Anzahl verschiedener Fette zur Verfügung stellte. Ich spreche der Firma hiermit meinen herzlichsten Dank aus!

Methode: Die Bestimmung wird folgendermaßen vorgenommen: 10 g Fett werden in den Kolben 3. auf einer gewöhnlichen Wage genau eingewogen, dazu gibt man 10 g gesättigte Kochsalzlösung. Diese dient zur Temperaturerhöhung. Nach Einspannen des Kolbens in die Apparatur wird die Wasserdampfdestillation durchgeführt und zwar so, daß in etwa 10 Minuten unter guter Kühlung 30 ccm übergehen. Als Vorlage dient ein 50 ccm Maßzylinder. Während der Destillation wird der Kolben 3. nur mit einer ganz kleinen Flamme von außen erhitzt.

Das Destillat wird in ein 200 ccm Erlenmeyerkölbchen, in dem zur Verhinderung des Siedeverzuges eine kleine Tonplatte eingeschmolzen ist, gegeben. Zu dem Destillat werden aus einer Bürette 10 ccm der oben erwähnten n/100 schwefelsauren $KMnO_4$-Lösung gelassen. Bei schon riechenden Fetten wird die Menge der $KMnO_4$-Lösung zweckmäßig schon auf 15 oder 20 ccm erhöht. Dann wird die Mischung auf dem Drahtnetz 10 Minuten schwach gekocht, wobei eine Glasbirne als Rückflußkühler auf den Kolben gesetzt wird. In die heiße Lösung wird sofort die der angewandten Menge $KMnO_4$-Lösung entsprechende Menge n/100 Oxalsäure aus einer Bürette zugegeben. Dann wird mit der n/100 $KMnO_4$-Lösung zurücktitriert, bis eben Rosafärbung auftritt.

Zur Ermittlung des Faktors der n/100 $KMnO_4$-Lösung gibt man gleich nochmals 10 ccm n/100 Oxalsäure in den Kolben zu der austitrierten Flüssigkeit und titriert dann mit der n/100 $KMnO_4$-Lösung auf denselben Farbton zurück.

Die zum Kochen verwendete Menge $KMnO_4$-Lösung zuzüglich der nachtitrierten Menge wird mit dem Faktor multipliziert. Davon wird die zugegebene Menge n/100 Oxalsäure abgezogen. Die restliche Menge n/100 $KMnO_4$-Lösung war demnach von der im Destillat vorhandenen organischen Substanz verbraucht worden. Diese verbrauchte Menge in ccm n/100 $KMnO_4$-Lösung ausgedrückt, stellt unsere Oxydationszahl dar.

Beispiel: 30 ccm Destillat werden mit 10 ccm annähernd n/100 $KMnO_4$-Lösung gekocht. In die heiße Lösung werden 10 ccm n/100 Oxalsäure zugegeben. Die entfärbte Lösung wird nun mit der annähernd n/100 $KMnO_4$-Lösung titriert, wobei 4,5 ccm verbraucht werden. Der Faktor der annähernd n/100 $KMnO_4$-Lösung beträgt 0,92.

10 ccm $KMnO_4$-Lösung
\+ 4,5 „ „
= 14,5 „ „

Im Ganzen waren 14,5 ccm $KMnO_4$-Lösung verbraucht worden.

$14{,}5 \times 0{,}92 = 13{,}34$

Nach Multiplikation mit dem Faktor ergeben sich 13,34 ccm n/100 $KMnO_4$-Lösung.
Von den 13,34 ccm $KMnO_4$-Lösung müssen die 10 ccm, die den 10 ccm der zugegebenen n/100 Oxalsäure entsprechen, abgezogen werden.

13,34 ccm n/100 $KMnO_4$-Lösung
10 „ „ (entsprechend n/100
3,34 ccm „ Oxalsäure)

Der Rest von 3,34 ccm stellt die verbrauchte n/100 $KMnO_4$-Lösung dar. Die Oxydationszahl beträgt also in diesem Falle 3,34.

III. b) Anwendung des Verfahrens in der Praxis.

An verschiedenen Fetten wurde nun das Verfahren angewendet. Anschließend die Untersuchungsergebnisse unter Hinzuziehung der bereits vorher besprochenen Verdorbenheitsreaktionen.

(Tabelle 10, siehe Seite 38—39.)

Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, daß eine kleine Menge flüchtiger Bestandteile stets vorhanden ist, auch bei gänzlich frischen und einwandfreien Fetten. Die geringsten Werte zeigen auch hier Kokos- und Palmkernöl mit etwa 0,5, obwohl diese schon 8 Monate, zwar im Eisschrank in Blechbüchsen aufbewahrt waren. Durchschnittlich weisen frische Fette eine Oxydationszahl von etwa 1 auf, selten über 1,5. Als Grenzwert kann 2 angenommen werden, aber nur bei reinen wasserfreien Fetten wie Erdnuß-, Oliven-, Sesam-, Mohnöl usw., Kokos- und Palmkernfett, Schweine-, Rinderfett und Tran usw. Bei Fettemulsionen wie Butter und Margarine sind die Werte wesentlich höher. Frisches Butterfett zeigte einen Wert von 0,9. Dieselbe Butter wies unfiltriert destilliert einen Wert von 2,5 auf. Hierfür sind aber wohl andere nicht aus dem Butterschmalz stammende flüchtige Stoffe verantwortlich zu machen. Diese haben die Oxydationszahl um 1,6 erhöht. Es war nun zu prüfen, inwieweit eine Veränderung nach Aufbewahrung der Butter festzustellen wäre. Zu diesem Zweck wurde dieselbe Butter 2½ Wochen im Papier bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Dann wurde ein Teil filtriert und das Butterschmalz der Destillation unterworfen. Die Oxydationszahl war von 0,9 auf 2,17 gestiegen. Eine andere Probe wurde unfiltriert destilliert und ergab eine Oxydationszahl von 3,9. Der Unterschied betrug 1,73, blieb also im Vergleich zu der 2½ Wochen vorausgegangenen Untersuchung konstant. Bei diesem Versuch waren natürlich dem Wassergehalt der Butter entsprechend nicht 10 sondern 11,5 g der unfiltrierten Butter verwendet worden. (s. Tabelle 10 Nr. 25). Die Oxydationszahlen von unfiltrierter Margarine können sich ganz unterschiedlich verhalten (Nr. 26 u. 27). Dieser Umstand ist wohl auf die Herstellung zurückzuführen. Vermutlich auf die Zugabe verschiedener Aromastoffe, wie z. B. Diazetyl. Von zwei verschiedenen einwandfreien Margarinesorten hatte die eine eine Oxydationszahl von 3,15, die andere eine von 0,9.

Tabelle 10.

Fett oder Oel:			Sinnliche Wahrnehmung
1. Erdnußöl	—	1/2 Jahr dunkel aufbewahrt	noch gut
2. Erdnußöl	—	1/4 „ „ „	gut
3. Erdnußöl	—	frisch	gut
4. Erdnußöl	—	2 Stdn. sonnenbelichtet nach 6 Wochen	talgig
5. Erdnußöl	—	frisch, raffiniert	gut
6. Erdnußöl	—	frisch, roh	gut
7. Olivenöl	—	5 Mon. bei Zimmertemp. dunkel aufbew.	gut
8. Sesamöl	—	wie vor	gut
9. Sojaöl	—	frisch	gut
10. Sojaöl	—	alt (roh)	ranzig
11. Sojaöl	—	frisch, raffiniert	gut
12. Sojaöl	—	frisch, roh	gut
13. Rüböl	—	5 Mon. bei Zimmertemp. dunkel aufbew.	ranzig
14. Rüböl	—	frisch, raffiniert	gut
15. Rüböl	—	frisch, roh	gut
16. Rüböl	—	frisch	gut
17. Mohnöl	—	5 Mon. bei Zimmertemp. dunkel aufbew.	ranzig
18. Leinöl	—	1/2 Jahr dunkel aufbewahrt	noch gut
19. Palmkernfett	—	8 Mon. im Eisschrank aufbewahrt	gut
20. Kokosfett	—	wie vor	gut
21. Butterschmalz	rein	rein	gut
22. Butter	—	1 Mon. dunkel bei Zimmertemp. aufbew.	ranzig
23. Butter	—	frisch	gut
24. Butterschmalz	—	2 Stunden. belichtet nach 5 Wochen	talgig
25. Butter	—	frisch vor Destillat. filtr. (10 g)	gut
		unfiltriert destilliert (11,5 g).	
		n. 18 Tg. dunkel bei Zimmertemp.	
		aufbewahrt vor Destillat. filtr.	
		n. 18 Tg. dunkel bei Zimmertemp.	
		aufbewahrt unfiltr. destilliert	
26. Margarine	—	frisch	gut
27. Margarine	—	frisch vor Destillat. filtr. (10 g)	gut
		unfiltriert destilliert (11,5 g)	
28. Schweineschmalz	—	normal	gut
29. Schweineschmalz	—	1/4 J. i. Eisschr. aufbew. Außenschicht	nicht mehr gut
		wie vor Innenschicht	nicht mehr gut
30. Schweineschmalz	—	2 Stunden belichtet nach 5 Wochen	talgig
31. Schweineschmalz	—	frisch	gut
32. Lebertran	—	5. Mon. b. Zimmertemp. dunkel aufbew.	gut
33. Tran	—	frisch, raffiniert	gut
34. Tran	—	frisch, roh	gut
35. Erdnußöl (s. 5)	—	2 Stunden mit Ultralampe belichtet	
		ohne Filter	talgig
36. Tran (s. 33)	—	wie vor	talgig

Oxydationszahl	Säuregrad	Aktiver Sauerstoff: Jodzinkstärkereaktion	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion Ablesung	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion mg Og %	Aldehydnachweis mit Schiffs Reagenz	Ephydrinaldehydreaktion nach Kreis	Ephydrinaldehydreaktion nach Kreis-Täufel	Ketonnachweis
2,35	0,4	(+)	o	o	(+)	+	+	o
1	0,27	o	o	o	+	(+)	(+)	(+)
0,8	0,66	o	o	o	(+)	(+)	o	(+)
7,1	0,3	+	90	0,019	+	++	++	+
0,9	0,3	o	o	o	(+)	o	o	o
2,4	21	o	o	o	o	o	o	+
1,25	1,34	o	o	o	(+)	(+)	(+)	(+)
1,35	0,2	o	o	o	(+)	o	o	(+)
2,1	0,16	+	46,5	0,138	(+)	o	o	o
6,4	3,95	+	---	---	o	o	o	+
1	0,76	o	o	o	(+)	o	o	(+)
7	4,11	o	o	o	o	o	o	++
7,15	2,56	+	84	0,031	++	++	++	++
0,95	0,73	o	o	o	(+)	o	o	(+)
15,4	3,19	o	o	o	o	o	o	+
0,9	0,35	o	o	o	(+)	o	o	o
7,9	2,1	+	66,5	0,073	(+)	++	++	++
4,6	2,94	o	o	o	(+)	o	o	+
0,5	0,15	o	o	o	(+)	o	o	o
0,55	0,9	o	o	o	(+)	o	o	o
1,05	0,85	+	65	0,078	o	o	o	+
2	---	---	---	---	---	---	---	---
1,5	1,3	o	o	o	(+)	o	o	(+)
3,05	0,87	++	32	0,205	+	+	+	+
0,9	---	---	---	---	---	---	---	---
2,5	---	---	---	---	---	---	---	---
2,17	---	---	---	---	---	---	---	---
3,9	---	---	---	---	---	---	---	---
1,75	1,54	o	o	o	o	o	o	+
0,75	---	---	---	---	---	---	---	---
0,9	---	---	---	---	---	---	---	---
0,85	1,97	o	o	o	(+)	o	o	o
3,05	1,99	+	---	---	+	++	++	+
2,65	1,99	+	---	---	+	++	++	+
5,1	2,1	+	85	0,029	++	+	+	++
0,9	1,55	o	o	o	(+)	o	o	(+)
5,4	1,82	(+)	---	---	+	(+)	o	+++
1,25	0,15	o	o	o	o	o	o	(+)
1,95	0,94	o	o	o	(+)	o	o	+
4,3	0,34	+	37,5	0,177	+	+	+	++
4,5	0,25	++	0,24	1,085	+	(+)	o	++

Butter und Margarine müssen demgemäß, bevor sie der Wasserdampfdestillation unterworfen werden, stets filtriert werden. Die Untersuchung darf nur mit dem reinen Fett vorgenommen werden.

Sehr deutlich zeigt sich auch der Unterschied in der Haltbarkeit von Oelen. Nr. 7, 8, 13 und 17 waren gleichzeitig beschafft worden. Nach 5monatlicher Aufbewahrung unter gleichen Verhältnissen — bei Zimmertemperatur in halbvollen mit Kork verschlossenen Flaschen im Dunkeln — wiesen 7 u. 8 ganz normale, 17 und 13 aber stark erhöhte Oxydationszahlen auf, ganz im Einklang mit den übrigen Verderbenheitsreaktionen, die anfangs überall negativ waren. Auch Leinöl D.A.B. VI (Nr. 18), das 6 Monate unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt worden war und sich nicht merklich verändert hatte, wies eine erhöhte Oxydationszahl auf. Nach Belichtung war auch sofort ein starkes Ansteigen der Oxydationszahl zu beobachten. (Nr. 35 u. 36).

Rohe Oele haben naturgemäß gegenüber raffinierten Oelen erhöhte Oxydationszahlen. Wie die Ergebnisse zeigen, sind in diesem Falle nur Ketone und Säuren, nicht aber Aldehyde dafür verantwortlich. (Nr. 6, 12, 15).

Tabelle 11.

Fett oder Oel:	Datum	Geruch	Geschmack
1. Erdnußöl	18. 7. 35	gut	gut
	26. 8. 35	unverändert	unverändert
	4. 12. 35	unverändert	unverändert
2. „ 2 Std. sonnenbel.	18. 7. 35	talgig	talgig
	26. 8. 35	stark ölig	talgig
	4. 12. 35	unverändert	talgig
3. Butterschmalz	26. 7. 35	gut	gut
	28. 8. 35	gut	gut
	9. 12. 35	unverändert	unverändert
4. „ 2 Std. sonnenbel.	26. 7. 35	talgig	talgig
		etwas stechend	etwas kratzend
	28. 8. 35	talgig	kratzend
	9. 12. 35	talgig	talgig kratzend
5. Schweineschmalz	23. 7. 35	gut	gut
	27. 8. 35	gut	gut
	21. 11. 35	gut	gut
6. „ 2 Std. sonnenbel.	23. 7. 35	talgig	talgig
	27. 8. 35	unverändert	unverändert
	21. 11. 35	talgig	talgig kratzend

IV. Das weitere Verhalten von Fetten, bei denen eine Veränderung durch Belichtung eingeleitet wurde.

Wie alle bisherigen Versuche gezeigt haben, ist eine gänzlich einwandfreie Trennung der verschiedenen Arten der Fettzersetzung nicht möglich Wie wir bei der Fettbelichtung gesehen haben, tritt hier ausgesprochene Talgigkeit ein, d. h. der durch die Peroxydanlagerung hervorgerufene sinnlich wahrnehmbare Eindruck gibt dem Fett überwiegend sein Gepräge. Der sinnliche Eindruck der ebenfalls entstehenden Ketone und Aldehyde wird überdeckt.

Umgekehrt ist es z. B. bei der Erhitzung des Fettes im Dunkeln. Hier hat man in erster Linie den Eindruck der Ranzigkeit; der durch Ketone und Aldehyde hervorgerufene kratzende Geschmack und aromatische Geruch überwiegt weitaus die sinnliche Wahrnehmung der sehr stark vorhandenen Peroxyde.

Es wurde nun eine Versuchsreihe angestellt, bei der frische, reine Speisefette bei Zimmertemperatur dunkel aufbewahrt wurden und zwar war die Hälfte von jedem Fett vorher 2 Stunden im direkten Sonnenlicht bestrahlt worden. Es sollte hieran beobachtet werden, wie ein

Oxydationszahl	Säuregrad	Aktiver Sauerstoff: Jodzinkstärkereaktion	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion Ablesung	Aktiver Sauerstoff: Titanreaktion mg O_2 %	Aldehyd nachweis m. Schiffs Reagenz	Epihydrinaldehydreaktion nach Kreis	Epihydrinaldehydreaktion nach Kreis-Täufel	Ketonnachweis
---	0,27	o	o	o	+	(+)	(+)	(+)
2,3	0,27	o	o	o	+	+	+	(+)
2,3	0,27	(+)	92	0,015	+	++	++	+
---	0,29	+	70	0,064	+	+	+	(+)
7,1	0,31	+	90	0,02	+	++	++	+
13,55	0,4	+	52	0,118	+	++	++	++
---	0,84	(+)	83	0,034	o	o	o	(+)
1,05	0,85	+	65	0,078	o	o	o	(+)
1,05	0,89	+	72	0,059	(+)	o	o	(+)
---	0,85	++	29,5	0,22	+	(+)	o	+
3,05	0,87	++	32	0,205	+	+	+	+
5,1	0,93	++	53	0,114	+	+	+	++
---	1,96	o	o	o	(+)	o	o	o
0.85	1,97	o	o	o	(+)	o	o	(+)
1,1	2,04	o	o	o	(+)	o	o	(+)
---	2,04	+	93	0,013	+	+	(+)	(+)
5,1	2,06	+	85	0,029	++	+	+	++
14,25	2,43	+	67	0,072	++	++	++	++

Fett, bei dem eine künstlich eingeleitete Zersetzung stattgefunden hatte, sich gegenüber einem unbehandelten verhielt und weiterhin, wie lange der einwandfrei talgige Eindruck bei dem belichteten Fett anhielt. d. h. ob sich aus der Talgigkeit eine andere Zersetzungsform entwickelte, z. B. Ranzigkeit oder Sauerwerden.
z. B. Ranzigkeit oder Sauerwerden.

Versuch: Es wurden drei Fette angewendet:

1. Erdnußöl D.A.B. VI-Ware
2. Reines Butterschmalz, das durch Filtration von ganz reiner Butter gewonnen war,
3. Reines Schweineschmalz. Hierfür war ebenfalls das Filtrat von ganz frischem Schweineschmalz verwendet worden.

1 kg von jedem Fett wurde angesetzt. Die Hälfte von jedem Fett wurde in große Schalen dünn ausgegossen, 2 Stunden dem grellen Sonnenlicht ausgesetzt. Dann wurden die 6 Proben, jede zu 500 g, nach einer Durchuntersuchung in je einer weithalsigen Literflasche im Dunkeln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Ueber die Flaschenöffnungen wurde lediglich, um ein Verstauben zu verhindern, Filtrierpapier gebunden.

Tabelle 11 — (Siehe Seiten 40 und 41)

Die belichteten Proben waren gleich nach der Bestrahlung im Geruch und Geschmack ausgesprochen talgig und außerdem gebleicht. Das Schweineschmalz hatte nach der Bestrahlung die Eigenschaft wulstig zu erstarren fast gänzlich eingebüßt.

Nr. 3 wies schon nach der Filtration einen geringen Peroxydgehalt auf, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das diffuse Tageslicht während der Filtration nicht gänzlich auszuschalten war, zumal Butter ja, wie vorerwähnt, stark lichtempfindlich ist. Die stärkste direkte Veränderung nach der Belichtung erfuhr das Butterschmalz.

Nach etwa 4 Wochen wurde die erste Durchuntersuchung vorgenommen. Die unbelichteten Proben waren fast unverändert, außer einer recht beträchtlichen Peroxydzunahme bei Nr. 3. Bei den belichteten Proben konnte schon ein wesentlicher Fortschritt in der Zersetzung wahrgenommen werden. Bei Nr. 2 war zwar die Peroxydzahl zurückgegangen, aber die Oxydationszahl war stark erhöht. Nr. 2 war so stark nachgedunkelt, daß Nr. 1 jezt heller war. Bei Nr. 6 war Peroxyd und Oxydationszahl erhöht, nur Nr. 4 war ziemlich unverändert.

Eine Untersuchung nach weiteren 13 Wochen ergab für die unbelichteten Proben keine wesentlichen Aenderungen. Geruch und Geschmack waren noch absolut einwandfrei. Die belichteten Proben jedoch zeigten eine weitere wesentliche Veränderung außer Nr. 4. Hier waren die Peroxyde jetzt auch etwas zurückgegangen und die Oxydationszahl hatte sich etwas erhöht, aber beide Veränderungen blieben in kleinerem Ausmaß. Dagegen war bei Nr. 2 und Nr. 6 eine sehr starke Zunahme sowohl der Peroxyde als auch namentlich der Oxydationszahl zu beobachten.

Der Säuregrad blieb bei den unbelichteten Proben fast konstant, bei den belichteten machte sich eine fortlaufende Erhöhung bemerkbar, aber nur in geringem Maß.

Anhand der bei dieser Versuchsreihe erhaltenen Resultate kann gesagt werden, daß ein reines wasserfreies Fett, sich selbst überlassen, recht lange beständig bleibt, wenn keine wesentlichen äußeren Einflüsse, z. B. Licht oder Hitze einwirken können. Weiterhin, wenn durch irgend einen Einfluß, in diesem Falle die Belichtung, eine Zersetzung in Gang gebracht wurde, so schreitet diese in sich stets verstärkendem Maße fort, auch wenn der, die Zersetzung hervorrufende Umstand beseitigt ist. Dann, ein Fett, das einmal talgig geworden ist, behält lange diesen Charakter, auch wenn eine starke Zunahme von solchen Stoffen stattfindet, die für den Ranzigkeitseindruck maßgebend sind, wie Ketone und Aldehyde, also eine starke Erhöhung der Oxydationszahl eintritt. Hierfür spricht auch die Beobachtung, daß verschiedene völlig zersetzte Fette, die jahrelang vor Licht geschützt aufbewahrt worden waren, und sämtliche Verdorbenheitsreaktionen stark positiv werden ließen, überwiegend als talgig bezeichnet werden mußten.

Bei diesen Arbeiten wurde lediglich die Zersetzung von reinen Fetten, also die Autoxydation, berücksichtigt. Auf das durch bakterielle Vorgänge verursachte Verderben der wasserhaltigen Fette bin ich bei meinen Untersuchungen nicht eingegangen.

C) Zusammenfassung.

Viele Oele und Fette wurden, um bei ihnen künstlich eine beschleunigte Zersetzung herbeizuführen, verschiedenen äußeren Einflüssen ausgesetzt. Hierbei zeigte es sich, daß Licht eine außerordentliche Rolle dabei spielt. Als besonders lichtempfindlich erwiesen sich Butter und vor allem Tran. Bei Tran könnte diese Eigenschaft zu seiner Erkennung ausgewertet werden. Gegen Luft erwiesen sich Oele bei Lichtausschluß und normaler Temperatur recht beständig, auch wenn bei Anwesenheit von Katalysatoren. Jedoch bei Erhitzen in dünner Schicht — hier 100° — trat in kurzer Zeit starke Zersetzung ein. Als am wenigsten angreifbar zeigten sich Kokosfett und Palmkernöl, also Fette mit nur einem ganz kleinen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren.

Bei der Zersetzung traten auf: Peroxyde, Ketone und Aldehyde. Die Zunahme von freier Säure war nur ganz gering.

Zur quantitativen Erfassung, einerseits der Peroxyde und andererseits der flüchtigen Bestandteile, wurde je eine Methode ausgearbeitet.

Es dürfte wohl nicht möglich sein, wegen des verschiedenen Charakters der die Zersetzung kennzeichnenden Faktoren, eine einzige Methode zu erlangen, mit deren Hilfe einwandfrei der Stand einer Fett-

zersetzung gekennzeichnet werden kann. Aber beide vorbesprochenen Methoden geben zusammengenommen ein klares Bild über den Zustand des Fettes, ob überhaupt schon eine Zersetzung begonnen hat und wenn, in welchem Zustand sie sich befindet.

Ueber die verschiedenen Zersetzungsarten können wir aussagen: Es gibt bei reinen Speisefetten Talgigkeit, Ranzigkeit und biochemische Ranzigkeit, d. h. Zersetzung, die durch Kleinlebewesen verursacht wird. Ein Sauerwerden tritt erst nach längerer Zeit infolge einer der vorbenannten Escheinungen auf. Was Talgigkeit und Ranzigkeit betrifft, so sind sämtliche Fette, allerdings in sehr unterschiedlichem Maße, diesen beiden Arten zugängig.

Schrifttum.

(1) Schweizer Apothekerzeitung 1924, *62*, 281.

(2) zit. nach T ä u f e l , Allgemeine Oel- und Fettzeitung 1930, *27*, 41.

(3) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1925, Nr. *38*, S. 6.

(4) Allgemeine Oel- und Fettzeitung 1930, *27*, 40.

(5) Margarine-Industrie, 1932, *25*, 1.

(6) Procead. Royal. Soc. London, Ser. B. *10*, 175—89, 1931 Cambridge.

(7) Zeitschr. f. Unters. d. Lebensm. 1934, *68*, 539.

(8) Biochem. Journ. 1935, *29*, 1564—76 (Ch. Z. Bl. 1935, II, 3597 H. 23).

(9) Margarine-Industrie 1932, *25*, 215, 242—43.

(10) Chemiker-Zeitung 1932, *56*, 265—266.

(11) Zeitschr. f. angewandte Chemie 1931, *44*, 873.

(12) Journ. Soc. chem. Ind,. Chem. et Ind. 1934, *53*, 388—91. (Ch. Z. Bl. 1935, I, 2106 H. 13).

(13) Dr. A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, Band 1 S. 337. Issoglio, Giorm. Pharm. Chim. Band *65*, 241, 281, 321, 1916. Band *66*, 245, 273, 1917.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a/Main, auf Anregung des inzwischen verstorbenen Instituts-Direktors,

Herrn Professor Dr. J. Tillmans,

unternommen und nach seinem Tode unter Leitung von Herrn Dr. Strohecker durchgeführt.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Tillmans †, meinem hochverehrten Lehrer, sowie den Herren Dr. phil. habil. Strohecker und Dr. Vaubel für die jederzeit bereitwilligst erteilten, wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Lebenslauf

Als Sohn des Apothekenbesitzers Dr. Theodor Tenner und seiner Frau Marie, geb. Tecklenburg, wurde ich, Alfons Tenner, am 9. Juli 1907 in Darmstadt geboren. Ich besuchte das Ludwigs-Georgs-Gymnasium zu Darmstadt, wo ich im Februar 1927 die Reifeprüfung bestand. Bis Juni 1929 war ich als Praktikant in der väterlichen Apotheke tätig. Nach einer weiteren Tätigkeit als Assistent in der Schwanen-Apotheke zu Dresden und der Neuen-Apotheke zu Swinemünde studierte ich vom Wintersemester 1930/31 bis zum Wintersemester 1932/33 an der Hochschule zu Darmstadt Pharmazie. Am 2. Mai 1933 bestand ich dort mein Staatsexamen. Nachdem ich im Sommer 1933 wiederum Assistent in der Neuen-Apotheke zu Swinemünde war, arbeitete ich im Wintersemester 1933/34 an dem organisch-chemischen Institut der Hochschule zu Darmstadt organisch-präparativ. Im April 1934 begann ich im Universitätsinstitut für Nahrungsmittelchemie zu Frankfurt a. M. unter Leitung von Herrn Professor Tillmans und Herrn Dr. Strohecker vorliegende Arbeit.